

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JANVIER 1948.

PRÉSIDENCE DE M. HENRI VILLAT.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **THÉODORE DE KÁRMÁN**, Correspondant de l'Académie, Professeur à l'Université de Pasadena, qui assiste à la séance.

M. le **PRÉSIDENT** s'exprime en ces termes :

L'Académie vient de perdre l'un de ses doyens d'âge, le doyen de ses élus. Notre confrère M. Deslandres nous a été enlevé le 15 janvier dernier, dans sa quatre-vingt-quinzième année, après avoir occupé dans notre compagnie un fauteuil de la Section d'Astronomie, depuis le 1<sup>er</sup> décembre 1902.

Né à Paris le 24 juillet 1853, Henri-Alexandre Deslandres, après avoir achevé ses études à l'École Polytechnique, commença par entrer dans la carrière militaire; en 1881, alors qu'il était capitaine du génie, il donna sa démission pour obéir à une vocation irrésistible qui le poussait vers l'Astronomie. Il possédait en effet les qualités indispensables à ceux qui veulent frayer des routes nouvelles et contribuer au progrès des connaissances humaines : un zèle inlassable qui lui a permis d'approfondir rapidement la pratique des méthodes de l'Astronomie physique, — l'esprit d'invention, ou même de divination, qui l'a conduit à poser et à résoudre des problèmes d'une haute importance, — enfin un jugement sûr et pondéré qui est nécessaire pour délimiter la portée des conceptions nouvelles et pour en assurer l'application utile.

Dès 1889, Deslandres est désigné comme astronome adjoint à l'Observatoire de Paris; il est chargé d'y organiser un service de spectroscopie, qu'il dirigera pendant huit ans. Le sidérostат de Foucault et le grand télescope, complètement transformés pour ce nouvel usage, lui servent à entreprendre ses belles recherches sur les vitesses radiales des astres, sur les protubérances et sur la chromosphère du Soleil, qui excitent déjà à cette époque, à un si haut degré, l'attention du monde savant. Les conclusions de Deslandres font aussitôt autorité parmi les astronomes physiciens.



En 1897, Deslandres est nommé astronome titulaire à l'Observatoire de Meudon. Ayant pris en charge la grande lunette double de 16<sup>m</sup>, qu'il complète par l'adjonction d'instruments nouveaux, tels que des spectrographes, il continue avec succès ses recherches sur la constitution du Soleil, sur les mouvements des astres dans le sens du rayon visuel, et sur la structure intime des spectres. Les problèmes de l'Astronomie physique font l'objet de ses études constantes, qui l'amènent à diriger des missions scientifiques au Sénégal, au Japon, en Espagne, chaque fois qu'une éclipse de Soleil peut donner l'occasion de nouvelles découvertes quant aux phénomènes de la couronne solaire.

A cette époque déjà, l'Astrophysique faisait appel à des sciences diverses : ses sujets d'étude sont en effet des phénomènes cosmiques, dont les laboratoires ne peuvent nous offrir que des raccourcis ; et, quant à la précision des mesures, ses méthodes ne le cèdent en rien à celle de l'Astronomie de position.

C'est là l'impression qui se dégage des travaux de Deslandres. Ses premières recherches se rapportent à la constitution des spectres gazeux. Il a étudié la répartition des raies dans les spectres de lignes, et les spectres de bandes, mais surtout dans ces derniers, qu'il a réussi à résoudre en raies fines. On sait que ces spectres, en apparence confus, possèdent une structure très régulière ; ils sont formés par la répétition de groupements de raies semblables, et cette répétition est régie par une loi, qui dépend toujours des carrés des nombres entiers. L'ensemble des raies peut être représenté par une formule à trois paramètres, qui sont précisément ces nombres entiers.

Les spectres de bandes étudiés par Deslandres furent d'abord ceux de l'azote et du carbone. Celui de l'hydrogène est soumis à une loi plus simple, celle de Balmer, où figure un seul paramètre. C'est grâce à cette loi que Deslandres put reconnaître cinq raies nouvelles de l'hydrogène, dans la région ultraviolette du spectre des protubérances.

Dans le cours de ses recherches d'analyse spectrale, Deslandres a découvert en 1891, — en même temps que Hale, en Amérique, — deux radiations violettes de la chromosphère, qui lui ont permis d'obtenir la photographie des protubérances, vainement tentée jusqu'alors. Un peu plus tard, il constata que les mêmes radiations sont émises par la *chromosphère entière* projetée sur le disque, et il fit construire des spectrographes enregistreurs permettant de photographier régulièrement la chromosphère. Ces appareils furent aussitôt imités, d'abord dans les observatoires anglais, puis dans tous les observatoires du monde.

L'étude de la couronne solaire était, déjà à cette époque, d'un intérêt capital ; les belles méthodes de notre confrère M. Bernard Lyot étant encore dans les limbes, on ne pouvait guère effectuer cette étude qu'au moment des éclipses. Deslandres put ainsi, malgré de grandes difficultés expérimentales, obtenir le spectre ultraviolet de la couronne, et constater ses mouvements qui dépendent certainement de l'état général de l'activité du Soleil.



Dans un autre ordre d'idées, Deslandres a réussi à mesurer la vitesse radiale des astres, d'après le principe de Döppler-Fizeau. Pour l'étude de la *rotation des planètes*, il a imaginé sa belle méthode de *l'inclinaison des raies*, qu'il a successivement appliquée à Jupiter, aux anneaux de Saturne, dont il a confirmé la division en corpuscules séparés, puis enfin à Uranus dont la rotation était encore inconnue; il a constaté que cette planète tourne dans le *sens rétrograde*, comme ses satellites, résultat de la plus haute importance du point de vue de la cosmogonie.

L'étude spectrale de l'atmosphère solaire ayant suggéré à Deslandres l'hypothèse d'une origine électrique de la chromosphère et des protubérances, il se préoccupa des moyens de constater par l'observation le rayonnement électromagnétique qui doit émaner de certaines couches du Soleil; il a été ainsi amené à examiner les conséquences d'un rayonnement *cathodique* du Soleil, qui expliquerait simplement les particularités de la couronne, des queues cométaires, des aurores boréales et des variations du magnétisme terrestre. Deslandres pensait aussi, dès cette époque, que la théorie cathodique pouvait rendre compte des phénomènes que présentent les nébuleuses, et en particulier de leur forme spirale. On voit que les vues du grand astronome étaient déjà d'une belle audace.

Dans cet ordre de recherches, Deslandres étudia, avec Henri Becquerel, l'action du champ magnétique sur les sources lumineuses (phénomène de Zeemann); il constata, par exemple, que les spectres de bandes ne subissent pas l'action du champ magnétique.

En ajoutant que les recherches de Deslandres sur les spectres l'ont conduit à des résultats intéressant directement les chimistes, je n'aurai encore donné qu'une faible idée de la variété des sujets traités par lui dans le cours des travaux qu'il a réalisés pendant la première partie de sa carrière.

En 1908, la valeur et la notoriété de ses résultats le conduisirent à la direction de l'Observatoire de Meudon; il assura ensuite, conjointement à cette direction, celle de l'Observatoire de Paris, à dater du 1<sup>er</sup> janvier 1927; il devait jusqu'à sa retraite (1929) conserver cette double direction.

Dans ces nouvelles charges, il continue d'approfondir les grandes idées directrices qui l'ont animé jusqu'alors; il poursuit ses travaux sur le Soleil, à l'aide du spectrohéliographe; il établit à Meudon deux installations, dites respectivement, du petit et du grand sidérostas; il observe ainsi les formes des vapeurs les plus intéressantes, leurs plages brillantes ou noires, leurs mouvements radiaux, leurs spectres, etc.

Ces études sont à la base des méthodes modernes d'observations du Soleil, qui ont fait progresser d'une manière extraordinaire la connaissance de ses couches superficielles.

« J'ai pu, écrit Deslandres lui-même, préciser les caractères distinctifs des couches solaires supérieures, reconnaître une relation nouvelle très simple



entre l'éclat des vapeurs et leurs mouvements verticaux, et, finalement, rapprocher les grands mouvements de cette atmosphère des courants de convection déjà reconnus dans les liquides et dans l'atmosphère terrestre. »

Deslandres a longuement étudié les taches du Soleil, et les phénomènes connexes, filaments, flocculi, et leurs relations avec les phénomènes magnétiques terrestres, particulièrement avec les orages magnétiques; l'observation de ces phénomènes magnétiques apporte ainsi des renseignements sur les phénomènes solaires eux-mêmes. Il a montré que les particules électrisées émises par le Soleil et auxquelles sont attribués les orages magnétiques sont soumises, au voisinage du Soleil, à l'action d'un champ magnétique solaire, beaucoup plus faible que celui qui existe dans les couches superficielles mêmes du Soleil.

Dans ces dernières années, Deslandres s'est également beaucoup occupé des relations entre les spectres moléculaires et la constitution des molécules, et a consacré à cette question de nombreuses Notes aux *Comptes rendus*.

Mobilisé comme 2<sup>e</sup> Colonel de Génie pendant la guerre 14-18, Deslandres a participé à de nombreuses études et expériences concernant l'armement, et notamment à l'établissement d'un canon d'accompagnement (canon J. D.) qui a rendu de grands services.

Telle fut la belle carrière de Henri Deslandres. Ses mérites furent tôt reconnus, et notre Académie l'élut dans sa section d'Astronomie, dès le 1<sup>er</sup> décembre 1902, comme nous l'avons déjà noté. De nombreuses Sociétés Savantes tinrent à l'honneur de le compter parmi leurs membres. C'est ainsi qu'il a fait partie de l'Académie des Lincei, de l'Académie de Pétersbourg, de l'Académie Nationale des États-Unis, de l'Académie Nationale de Suède, de la « Royal Institution of London », de la Société Royale d'Upsal. Il fut associé de la « Royal Astronomical Society » dont il reçut la médaille d'or; il était également titulaire de la Grande médaille d'or Catherine W. Bruce de la Société Astronomique du Pacifique.

Il était enfin docteur *honoris causa* des Universités de Leyde, de Coïmbre, d'autres sans doute.

Les pouvoirs publics n'avaient pu manquer de reconnaître ses exceptionnels mérites, et lui avaient conféré le grade de commandeur dans la Légion d'Honneur.

Deslandres, qui jusqu'à ces tout derniers jours est resté assidu et actif à nos séances, laissera un grand vide parmi nous. Je crois être votre interprète en transmettant à sa famille nos très vives et profondes condoléances.

CHALEUR. — *Le problème du mur indéfini avec flux calorifique constant.*

Note de M. GUSTAVE RIBAUD.

Dans une précédente Note <sup>(1)</sup> nous avons montré que l'équation générale de

---

(1) Séance du 12 janvier 1948.



la transmission de chaleur (Fourier)

$$a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \left( a = \frac{\lambda}{c \rho} \right)$$

admet une solution nouvelle de la forme

$$(1) \quad \theta = t^m f\left(\frac{x}{\sqrt{4at}}\right) = t^m f(z),$$

dont la solution classique de Cauchy n'est qu'un cas particulier.

Nous avons montré également que le problème du mur indéfini, recevant un flux calorifique constant  $\Phi$ , admettait la solution

$$(2) \quad \theta = A \sqrt{4at} f\left(\frac{x}{\sqrt{4at}}\right) = A \sqrt{4at} f(z),$$

dans laquelle  $\theta$  désigne l'excès de température par rapport à la valeur prise à l'infini. Cette solution entraîne le fait que les courbes  $\theta(x)$  sont homothétiques par rapport à l'origine, le rapport d'homothétie étant égal à  $\sqrt{t}$ .

Le problème de l'évolution de la température dans un mur, à flux calorifique constant, se pose dans beaucoup de cas pratiques : chauffage d'une pièce, mise en température d'un four alimenté à puissance constante. Aussi nous a-t-il paru utile de pousser plus avant la résolution de ce problème et de fixer les valeurs de la fonction  $f(z)$ .

Pour  $m$  quelconque, cette fonction  $f$  est définie par l'équation différentielle

$$(3) \quad f''' + 2zf' - 4mf = 0.$$

Dans le cas qui nous occupe elle s'écrit

$$(4) \quad f''' + 2zf' - 2f = 0.$$

Parmi les équations du type (3), l'équation (4) se résout de façon particulièrement commode par simple différentiation <sup>(2)</sup>

$$(5) \quad f''' + 2zf'' = 0.$$

La résolution de cette équation est immédiate et fournit, avec les conditions aux limites imposées :  $f(0) = 1$ ,  $f(\infty) = f'(\infty) = f''(\infty) = 0$  :

$$(6) \quad \begin{cases} f'' = 2e^{-z^2}, \\ f' = -\sqrt{\pi} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \right), \\ f = e^{-z^2} - z\sqrt{\pi} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \right). \end{cases}$$

(2) L'équation générale (3) se résout de même, par  $2m$  différentiations successives, à condition que  $2m$  soit un nombre entier positif.



Les valeurs de la fonction  $f$  et de sa dérivée  $f'$  sont données dans le Tableau. On voit en particulier que la fonction  $f$  est réduite à 1 % de son ordonnée à l'origine pour une valeur de  $z$  égale à 1,5; la tangente à l'origine a pour valeur  $-\sqrt{\pi}$ . A titre d'indication nous avons donné, dans la dernière colonne, les valeurs de  $e^{-2z}$ ; on voit que cette dernière fonction diffère assez peu de  $f$  pour des valeurs de  $z$  ne dépassant pas 0,5, mais s'éteint nettement moins vite que  $f$  pour les valeurs élevées de  $z$ .

TABLEAU.

$z$ .	$f(z)$ .	$-f'(z)$ .	$e^{-2z}$ .	$z$ .	$f(z)$ .	$-f'(z)$ .	$e^{-2z}$ .
0,0	1,00	1,77	1,00	0,9	0,12	0,36	0,165
0,1	0,83	1,57	0,82	1,0	0,09	0,28	0,135
0,2	0,68	1,38	0,67	1,1	0,065	0,22	0,11
0,3	0,55	1,19	0,55	1,2	0,05	0,17	0,09
0,4	0,44	1,01	0,45	1,3	0,035	0,14	0,075
0,5	0,355	0,85	0,37	1,4	0,025	0,11	0,06
0,6	0,275	0,70	0,30	1,5	0,015	0,09	0,05
0,7	0,22	0,57	0,245	—	—	—	—
0,8	0,16	0,45	0,20	2,0	0,001	0,01	—

Il est intéressant, pour un flux constant  $\Phi$  donné, de chiffrer la valeur du coefficient  $A$  de l'expression (2). Remarquons auparavant qu'une intégration des termes de l'équation (4), effectuée entre 0 et  $\infty$ , fournit immédiatement

$$4 \int_0^{\infty} f(z) dz = -f'(0) = \sqrt{\pi}.$$

Pour obtenir  $A$  écrivons que la quantité de chaleur emmagasinée dans le mur au temps  $t$  est égale à  $\Phi t$ ; nous obtenons immédiatement

$$\Phi t = A \int_0^{\infty} c \rho \theta dx = 4 \lambda t A \int_0^{\infty} f(z) dz = \sqrt{\pi} \lambda t A,$$

de sorte que la température  $\theta$  s'exprime, de façon générale, par la relation

$$(7) \quad \theta = \frac{\Phi}{\lambda \sqrt{\pi}} \sqrt{4at} f\left(\frac{x}{\sqrt{4at}}\right).$$

En particulier, la température superficielle  $\theta_0$  varie, en fonction du temps, proportionnellement à  $\sqrt{t}$  et s'écrit

$$(8) \quad \theta_0 = \frac{2\Phi}{\sqrt{\pi \lambda c \rho}} \sqrt{t}.$$



EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Portulacacées.*  
*Développement de l'embryon chez le Calandrinia compressa L.*  
Note <sup>(1)</sup> de M. RENÉ SOUÈGES.

Deux espèces ont été jusqu'ici examinées, parmi les Portulacacées, au point de vue des lois qui président au développement de l'embryon. Elles n'ont pas montré des caractères concordants. Dans l'une, le *Portulaca oleracea* <sup>(2)</sup>, les lois sont seulement applicables à la cellule apicale du proembryon bicellulaire; chez l'autre, le *Claytonia perfoliata* <sup>(3)</sup>, ces mêmes lois sont valables à partir de l'œuf. Le *Portulaca* vient ainsi se ranger dans la deuxième période de la classification embryogénique, tandis que le *Claytonia* prend place dans la première. En outre de cette différence fondamentale, d'autres différences sont apparues, tenant surtout à l'origine des initiales de l'écorce de la racine et à celle du primordium de la coiffe, se rapportant encore à la part que prend l'étage supérieur du proembryon à la construction des cotylédons.

Les Portulacacées sont une petite famille qui comprend 15 genres environ et dont les espèces sont surtout répandues dans l'Amérique septentrionale. Leurs caractères morphologiques sont assez homogènes et leur place dans l'alliance des Centrospermales, à côté des Caryophyllacées, n'est généralement pas contestée. Les caractères embryogéniques si dissemblables qu'offrent les deux espèces déjà examinées ont tout lieu de nous surprendre et l'on peut se demander si la famille ne constitue pas l'un de ces groupes, de faible étendue, d'ordre secondaire, quelque peu artificiel, où se trouveraient réunis des représentants d'origines diverses, devant la similitude de leurs formes adultes à des conditions communes de milieu ou à des hybridations de hasard. L'étude la plus serrée du développement, à partir des stades les plus jeunes, du plus grand nombre possible d'espèces peut seule, à cet égard, nous apporter les renseignements nécessaires.

Au proembryon bicellulaire (fig. 1) succède, chez le *Calandrinia compressa*, par bipartitions, une tétrade première linéaire (fig. 2). Les deux éléments inférieurs de cette tétrade engendrent la partie proximale du suspenseur; ils ne jouent aucun rôle dans la construction de l'embryon ou de la plante. Les deux cellules supérieures, *cc* et *cd*, produisent une tétrade seconde en T (fig. 7) comportant, au sommet, deux éléments juxtaposés homodynames, aux dépens desquels, par cloisons méridiennes, se différencient 4 quadrants (fig. 10); au-dessous de ceux-ci, par division transversale, se forment une cellule intermédiaire *m* qui se segmente bientôt longitudinalement et, inférieurement, une cellule *ci* qui se partage transversalement pour donner *n* et *n'* (fig. 9). Au terme de ces divisions, le groupe cellulaire issu de *ca* constitue un proembryon octocellulaire à

---

<sup>(1)</sup> Séance du 12 janvier 1948.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 768.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 111.







engendre la portion médiane de la coiffe. Les 4 cellules circumaxiales qui le constituent, en 13, 14, prennent généralement des cloisons verticales (*fig. 15, 16, 17*) avant de se segmenter transversalement (*fig. 19, 21*). En 18, à gauche, les cloisons transversales ont précédé les cloisons verticales. L'étage *o* produit des éléments qui entrent dans la construction de la partie culminante de la coiffe (*fig. 19 à 21*). L'étage *p* donne quelques éléments superposés de suspenseur.

Il est évident que l'embryon du *Calandrinia* se rapproche très étroitement de celui du *Portulaca* : les deux s'édifient aux dépens de la cellule apicale; les deux offrent des formes à 4, 8 et 16 cellules tout à fait semblables. On ne peut noter que des différences secondaires, résidant : 1° dans les destinées des étages *l* et *l'*, plus incertaines, semble-t-il, chez le *Calandrinia*; 2° dans les processus de différenciation des initiales de l'écorce de la racine, qui ont lieu, si l'on se reporte aux trois schémas que j'ai déjà distingués <sup>(\*)</sup> quant au mode de séparation de ces initiales aux dépens de la partie hypocotylée, selon le schéma A chez le *Calandrinia*, selon le schéma C chez le *Portulaca*. Le premier conduisant à des différenciations moins précoces, accuse des caractères nettement primitifs.

Des différences essentielles, par contre, entraînant des modifications profondes dans l'expression des lois embryogéniques, séparent le *Claytonia perfoliata* des deux espèces précédentes. Elles consistent : 1° dans la formation, directement aux dépens de l'œuf, des formes à 4, 8 et 16 cellules, ce qui fait entrer le *Claytonia* dans la première période du système embryogénique, tandis que le *Portulaca* et le *Calandrinia* entrent dans la deuxième; 2° dans le mode d'individualisation des initiales de l'écorce de la racine aux dépens de l'étage *n* et non de l'étage *m*, dans le mode de génération du primordium de la coiffe aux dépens de l'étage *o*, au lieu de l'étage *n*.

M. JULES ROUCH fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier, intitulé *Le Pôle Nord. Histoire des voyages arctiques*.

### ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Chimie, en remplacement de M. Robert Lespieau, décédé.

Le nombre des votants étant 53, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages	
	1 <sup>er</sup> tour.	2 <sup>e</sup> tour.
M. Charles Dufraisse .....	20	27
M <sup>me</sup> Pauline Ramart .....	13	18
M. Georges Dupont .....	10	6
M. Michel Polonowski .....	10	1
Bulletin nul .....		1

(\*) *Embryogénie et Classification*, 2<sup>e</sup> fasc., Paris, 1939, p. 70, fig. 14.



M. CHARLES DUFRAISSE, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° MARCEL et ANDRÉ BOLL. *L'élite de Demain.*
- 2° GEORGES BRUNERIE. *Organisation et Réorganisation des Entreprises.*
- 3° ALBERT DUCROCQ. *L'humanité devant la Navigation Interplanétaire.*
- 4° Annales françaises de Chronométrie. *Tables générales de la première série. Tomes I à XVI (1931-1946). Table alphabétique par noms d'Auteurs et Table alphabétique et méthodique des Matières.* Ordonnées par RENÉ BAILLAUD.
- 5° Hermano Brial Mauricio. *Tercera Ley. Teoria electrogravitica de la materia.*
- 6° FRANCESCO LA GRASSA. *Prospettottica Nuova rappresentazione prospettica su di un piano dell' effetto ottico dei corpi dell' intero spazio visivo.*

MM. DANIEL DUGUÉ, COSTANTINO GORINI adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les séries de Taylor à deux variables, à coefficients entiers.* Note (1) de M. PIERRE LELONG, présentée par M. Paul Montel.

On sait qu'une série  $f(z) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n z^n$  à coefficients  $a_n$  entiers rationnels, si elle est méromorphe dans le cercle  $|z| < 1$  et si elle est prolongeable au delà de ce cercle, représente nécessairement une fraction rationnelle (2). Plus généralement, en transportant à l'infini le centre du développement, on sait que si la série  $\varphi(\xi) = \sum a_n \xi^{-n}$  est le développement autour de  $z = 1/\xi = 0$  d'une fonction holomorphe et uniforme hors d'un ensemble E de diamètre transfini  $\tau < 1$ , celle-ci est une fraction rationnelle (3).

(1) Séance du 5 janvier 1948.

(2) Cf. G. PÓLYA, *Math. Ann.*, 77, 1916, p. 497-513 et F. CARLSON, *Math. Zeitschrift*, 9, 1921, p. 1-13.

(3) Cf. G. PÓLYA, *Jahresbericht der Deutschen Math. Ver.*, 31, 1922, p. 107-115 et *London Math. Soc. Proc.*, 21, 1922, p. 22-38.



Pour une série  $F(x, y) = \sum_{m, n} a_{mn} x^m y^n$  à coefficients  $a_{mn}$  entiers rationnels, l'hypothèse que  $F(x, y)$  est holomorphe dans le dicylindre  $D: [|x| < 1, |y| < 1]$  et est prolongeable au delà, n'entraîne pas nécessairement que  $F(x, y)$  soit une fraction rationnelle des variables  $(x, y)$ . Mais on a le résultat suivant :

**THÉORÈME 1.** — *Si  $F(x, y) = \sum a_{mn} x^m y^n$ , à coefficients  $a_{mn}$  entiers, ne possède dans le dicylindre  $D: [|x| < 1, |y| < 1]$  que des singularités constituées par des variétés analytiques au voisinage desquelles elle est uniforme: si, de plus, elle est holomorphe en un point de l'arête  $[x = e^{i\theta_0}, y = e^{i\psi_0}]$  de  $D$ , elle est nécessairement fraction rationnelle des variables  $(x, y)$ .*

En particulier: si  $F(x, y)$  à coefficients entiers est méromorphe dans  $D$  et prolongeable en un point de l'arête  $[|x| = 1, |y| = 1]$  de  $D$ ,  $F(x, y)$  est fraction rationnelle.

La démonstration du théorème 1 se rattache à celle d'un résultat plus général qu'il est commode d'énoncer en posant  $x = \xi^{-1}$ ,  $y = \eta^{-1}$ . Soit  $\Sigma$  un ensemble fermé hors duquel la fonction  $\varphi(\xi, \eta) = \sum_{m, n} a_{mn} \xi^{-m} \eta^{-n}$  est holomorphe

et uniforme;  $\Sigma$  supposé non vide est non borné, mais ne contient pas le point  $[\xi = \infty, \eta = \infty]$ . Dans l'espace  $C^2(\xi, \eta) = C^1(\xi) \times C^1(\eta)$  des deux variables complexes  $\xi, \eta$ , notons  $\sigma_\eta(\xi)$ ,  $\sigma_\xi(\eta)$  les sections de  $\Sigma$  obtenues en donnant à  $\xi$  (respectivement  $\eta$ ) des valeurs fixées:  $\sigma_\eta(\xi)$ ,  $\sigma_\xi(\eta)$  sont pour  $|\xi|$ , (respectivement  $|\eta|$ ), suffisamment grand, des ensembles fermés bornés dans  $C^1(\eta)$  [ou  $C^1(\xi)$ ]. Nous énoncerons alors :

**THÉORÈME 2.** — *Si  $\varphi(\xi, \eta) = \sum a_{mn} \xi^{-m} \eta^{-n}$ , à coefficients  $a_{mn}$  entiers rationnels, est holomorphe hors d'un ensemble  $\Sigma$  dont la section  $\sigma_\xi(\infty)$  obtenue pour  $\eta = \infty$  peut être enfermée dans des domaines  $\delta_\xi$  dont l'ensemble a un diamètre transfini  $\tau_1$  inférieur à 1; si, d'autre part, le diamètre transfini  $\tau_2(\xi)$  de la section de  $\Sigma$  obtenue en donnant à  $\xi$  une valeur constante est inférieur à 1 sur la frontière de  $\delta_\xi$ ,  $\varphi(\xi, \eta)$  représente une fraction rationnelle.*

La démonstration utilise la représentation  $\Phi(\xi, \eta) = \sum_n A_n(\xi) \eta^{-n}$  valable pour  $\xi$  appartenant au complémentaire  $d_\xi$  de  $\delta_\xi$ , et les déterminants récurrents :

$$\Delta^{(n)}(\xi) = \|A_{i+j}(\xi)\| \quad (0 \leq i \leq n-1, 0 \leq j \leq n-1).$$

Les fonctions  $U_n(\xi) = (1/n^2) \log |\Delta^{(n)}(\xi)|$  sont sousharmoniques, bornées supérieurement dans  $d_\xi$  et, d'après un théorème de G. Pólya <sup>(4)</sup>, relatif aux séries d'une variable, et les hypothèses faites, on a :

$$U(\xi) = \limsup U_n(\xi) \leq \log \tau_2(\xi) < 0,$$

$U(\xi)$  est quasi sousharmonique; d'après une propriété d'uniformité connue <sup>(5)</sup>,

<sup>(4)</sup> *Math. Ann.*, 99, 1928, p. 687-706.

<sup>(5)</sup> Cf. P. LELONG, *Ann. E. N. S.*, 58, 1941, p. 102.



il existe alors  $\alpha > 0$  et  $\delta_\xi^v$ , de diamètre transfini inférieur à 1, tels que, sur le complémentaire  $d_\xi^v$  de  $\delta_\xi^v$ , on ait  $|\Delta^{(n)}(\xi)| \leq (1 - \alpha)^{n^2}$  pour  $n > n_0$ .

L'étude des déterminants récurrents formés avec les coefficients de  $\Delta^{(n)}(\xi)$  montre alors que  $\Delta^{(n)}(\xi)$  est une fraction de degré borné. On en déduit  $\Delta^{(n)}(\xi) \equiv 0$  pour  $n > n_1$ , ce qui conduit à la démonstration du théorème 2.

Le théorème 1 s'obtient en considérant  $\Phi(\xi, \tau_1) = F(x^{-1}, y^{-1})$  et le domaine  $D_\xi^\varepsilon$  réunion de  $|\xi| > 1 + \varepsilon$ , et de  $|\xi - e^{-i\theta_0}| < h(1 - \varepsilon)$ , pour  $\varepsilon$  positif assez petit; on a  $\tau_2(\xi) < \beta < 1$  pour  $\xi \in D_\xi^\varepsilon$ , ce qui permet l'application du théorème 2. Par la même méthode, on démontre :

**THÉORÈME 1 bis.** — Si  $F(x, y) = \sum a_{mn} x^m y^n$  à coefficients  $a_{mn}$  entiers rationnels n'a dans le domaine  $[x \in d_x, y \in d_y]$  que des singularités à deux dimensions réelles, si elle  $y$  est uniforme et si les complémentaires de  $d_x$  et de  $d_y$  sont transformés par l'inversion de centre  $O$  de puissance 1 en des ensembles de diamètres transfinis  $\tau_1$  et  $\tau_2$  inférieurs à 1,  $F(x, y)$  est une fraction rationnelle.

Si l'un des deux nombres  $\tau_1, \tau_2$ , ou les deux valent 1, la conclusion subsiste si  $F(x, y)$  est holomorphe en un point de l'arête produit des frontières de  $d_x$  et de  $d_y$ .

**GÉOMÉTRIE.** — Sur les nombres de Betti de certaines variétés différentielles définies comme espaces fibrés. Note <sup>(1)</sup> de M. **ANDRÉ LICHNEROWICZ**, présentée par M. Élie Cartan.

Comme dans la définition classique d'un espace fibré, considérons un espace topologique connexe  $E$ , une relation d'équivalence  $R$  dans  $E$  et soient  $B = E/R$  l'espace quotient de  $E$  par  $R$ ,  $\varphi$  l'application canonique de  $E$  sur  $B$ ,  $F_x$  la classe d'équivalence  $\varphi^{-1}(x)$  correspondant à  $x \in B$ . Nous supposons ici que  $B$  et  $E$  sont des variétés différentiables compactes, orientables de dimensions respectives  $n$  et  $n + q$  et que les fibres  $F_x$  sont des variétés différentiables à  $q$  dimensions plongées dans  $E$ . Mais nous ne supposons pas en général que les fibres  $F_x$ , connexes et compactes par hypothèse, sont homéomorphes les unes aux autres.

1° Si  $B$  est une variété riemannienne admettant la métrique

$$ds^2 = \sum_{i,j=1}^{i=n} (\omega_i)^2 \quad (i, j, \dots = 1, 2, \dots, n),$$

il est clair que l'espace  $E$  peut être doué d'une métrique de la forme

$$d\sigma^2 = ds^2 + \sum_{\alpha=1}^{\alpha=q} (\pi_\alpha)^2 \quad (\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, q),$$

le système  $\pi_\alpha = 0$  définissant localement un champ  $\Pi$  d'éléments de contact à

(<sup>1</sup>) Séance du 12 janvier 1948.



$n$  dimensions transversal <sup>(2)</sup> aux fibres. Je désignerai par  $\Theta$  la forme définie sur  $E$

$$\Theta = \pi_1 \wedge \pi_2 \wedge \dots \wedge \pi_q.$$

En utilisant la technique des formes harmoniques, j'ai démontré récemment <sup>(3)</sup> un théorème équivalent au suivant.

**THÉORÈME 1.** — *Si la forme  $\Theta$  est fermée, on a les inégalités*

$$(1) \quad b_i(B) \leq b_i(E) \quad (i=1, 2, \dots, n),$$

où  $b_i$  représente le  $i^{\text{ème}}$  nombre de Betti d'une variété.

Les conditions géométriques d'application du théorème 1 sont fournies par le

**THÉORÈME 2.** — *Pour que la forme  $\Theta$  soit fermée, il faut et il suffit que le champ  $\Pi$  soit localement complètement intégrable et que les fibres  $F_x$  soient des variétés minima plongées dans  $E$ .*

Si les fibres  $F_x$  sont définies par les ensembles de  $p(\leq n)$  vecteurs tangents à  $B$  unitaires et deux à deux rectangulaires <sup>(4)</sup>, la seconde partie de la condition ci-dessus peut toujours être satisfaite. Un résultat analogue à celui fourni par les théorèmes 1 et 2 peut être établi dans le cas où les  $F_x$  sont des variétés à courbure moyenne constante (variétés telles que la différentielle du vecteur courbure moyenne soit tangente à la variété) et où  $b_1(B) = 0$ .

2° Les résultats précédents peuvent être étendus par une méthode qui ne fait plus appel aux formes harmoniques. Désignons maintenant par  $\Theta$  une forme de degré  $q$  définie sur  $E$  et réductible localement à la forme monome.

$$\Theta = A \, d\xi^1 \wedge d\xi^2 \wedge \dots \wedge d\xi^q,$$

le système  $d\xi^x = 0$  définissant un champ  $\Pi$  transversal aux fibres. A toute forme  $\lambda$  définie sur  $E$ , de degré  $i \leq n$ , on peut faire correspondre une forme  $\alpha$ , définie sur  $B$  et de même degré, par une opération qui sera représentée par le symbole

$$(2) \quad \alpha = \int_{F_x} \lambda \wedge \Theta.$$

On établit à l'aide de la formule de Stokes le théorème suivant.

**THÉORÈME 3.** — *Si la forme  $\Theta$  est fermée, l'opération (2) définit une représentation du groupe de cohomologie  $H_i(E)$  sur le groupe de cohomologie  $H_i(B)$ .*

On retrouve ainsi, sous les conditions du théorème 2, les inégalités (1). Du théorème 3 et des inégalités de Leray <sup>(5)</sup>, on déduit par exemple le

(2) Champ sécant selon la terminologie d'Ehresmann (*Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1611).

(3) Cf. *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1413.

(4) Cf. CHERN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 52, 1946, p. 20-21.

(5) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 396.



THÉOREME 4. — Si  $B$  est un espace de Finsler <sup>(0)</sup>, satisfaisant aux conditions

$$R_{0jkl} = 0, \quad A_{k|0} = 0,$$

*l'espace fibré des vecteurs unitaires tangents colinéaires à leurs éléments d'appui, admet pour nombres de Betti ceux du produit topologique de  $B$  par la sphère  $S_{n-1}$ .*

Il en est en particulier ainsi pour les espaces qui sont localement du type de Minkowski.

3° Si enfin  $E$  est un espace fibré, si  $b_1(B) = 0$  et s'il existe un champ transversal  $\Pi$  complètement intégrable, on a encore les inégalités (1). Les démonstrations détaillées seront données dans un autre Recueil.

GÉOMÉTRIE. — *Les surfaces d'Ossian Bonnet en tant que surfaces à courbure moyenne isotherme.* Note <sup>(1)</sup> de M. VICTOR LALAN, transmise par M. Élie Cartan.

M. É. Cartan ramenait dernièrement l'attention sur le problème d'O. Bonnet <sup>(2)</sup>, et émettait l'avis que la question, bien que déjà traitée par un assez grand nombre d'auteurs, ne paraissait pas encore épuisée. J'ai repris le problème, en lui appliquant la méthode dont j'ai exposé le principe dans plusieurs Notes récentes <sup>(3)</sup>; j'ai pu obtenir de nombreux résultats, du fait principalement que les surfaces d'O. Bonnet rentrent dans la catégorie, très intéressante et assez peu étudiée, des surfaces sur lesquelles les lignes d'égale courbure moyenne forment, conjointement avec leurs trajectoires orthogonales, un système isotherme. O. Bonnet a signalé lui-même cette propriété dans son Mémoire fondamental <sup>(4)</sup>, mais personne ne semble l'avoir exploitée; c'est elle qui est à la base de mon travail.

Les équations des surfaces d'O. Bonnet s'écrivent sous forme invariante

$$(1) \quad r_1 + rs = 0, \quad s_2 + rs = 0,$$

$r$  et  $s$  étant les invariants du 3° ordre que j'introduis à partir des formes minima  $\omega_1, \omega_2$  par

$$d\omega_1 = r[\omega_1\omega_2], \quad d\omega_2 = s[\omega_1\omega_2].$$

Sur les formules (1), on lit que nos surfaces sont *isothermiques* ( $s_2 = r_1$ ); on voit aussi que la forme  $\gamma$  est une différentielle exacte,  $-d\log(rs)$ , ce qui

<sup>(0)</sup> Les notations sont celles d'Élie Cartan (*Les espaces de Finsler*, Paris, 1934, p. 32-39).

<sup>(1)</sup> Séance du 4 août 1947.

<sup>(2)</sup> *Bull. des Sc. math.*, 61, 1942, p. 55-85.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 632-633; 223, 1946, p. 569-571, 707-709, 883-885; 224, 1947, p. 518-520, 1201-1203.

<sup>(4)</sup> *Mém. sur la théorie des surf. applic.* (*Journ. Éc. Polyt.*, 42, 1867, p. 82).



établit que, sur elles, *les lignes d'égale courbure moyenne sont des courbes isothermes*. Or, sur toute surface jouissant de cette propriété, il existe des paramètres isotropes  $u, v$  et une fonction  $\psi(u, v)$ , tels que les formes minima s'écrivent

$$\omega_1 = \sqrt{\psi_u} du, \quad \omega_2 = \sqrt{\psi_v} dv,$$

tandis que la courbure moyenne,  $H$ , est  $f(u + v)$ . Les surfaces d'O. Bonnet se reconnaissent au fait que la fonction  $\psi(u, v)$  a ses deux paramètres différentiels proportionnels

$$(2) \quad \frac{\Delta_2 \psi}{\Delta_1 \psi} = m \quad \text{ou} \quad \frac{\psi_{uv}}{\psi_u \psi_v} = m \quad (m, \text{const.}),$$

d'où, pour  $\psi$ , l'expression

$$(3) \quad \psi = -\frac{1}{m} \log(U + V) \quad [U(u), V(v)].$$

Sur toute surface isothermique, la forme  $s\omega_1 + r\omega_2$  est une différentielle exacte; dans le cas présent, cette forme est *la demi-différentielle logarithmique d'une fonction harmonique sur la surface*; je montre que, inversement, cette propriété suffit à caractériser les surfaces d'O. Bonnet.

Sur toute surface à courbure moyenne isotherme, la fonction  $\psi(u, v)$  et la courbure moyenne  $f(u + v)$  sont liées par l'équation de Gauss; ici, à cause de  $(\log \psi_{uv})_{uv} = -2\psi_{uv}$ , qui est une conséquence de (3), l'équation de Gauss devient

$$(4) \quad \frac{d^2}{dt^2} \log |f'| = \left(2m + \frac{f^2}{f'}\right) \psi_{uv} - \frac{f'}{m} \quad (t = u + v).$$

L'étude de cette équation montre que les surfaces d'O. Bonnet à courbure moyenne variable se répartissent en deux classes; les seules réelles sont celles pour lesquelles  $\psi_{uv}$  ne dépend que de  $u + v$ : M. É. Cartan les appelle les surfaces de troisième classe. Ce sont des surfaces  $W$ ; une réciproque, que je crois nouvelle, est la suivante: *les seules surfaces qui soient à la fois à courbure moyenne isotherme, isothermiques et  $W$ , sont, avec les surfaces de révolution, les cylindres, et certains cônes, les surfaces d'O. Bonnet de troisième classe*.

La détermination de  $U(u)$  dans (3), et, partant, de  $V(v)$ , qui en est l'imaginaire conjuguée, est identique à un problème en apparence très différent, celui de la réduction d'un  $ds^2$  pseudosphérique à un  $ds^2$  de révolution: les trois types **A**, **B**, **C** de M. Cartan correspondent aux trois formes typiques d'un tel  $ds^2$  (hyperbolique, elliptique, parabolique).

La carte de la surface sur le plan de la variable complexe  $U$  présente des propriétés simples: les lignes d'égale courbure moyenne  $y$  sont représentées par des faisceaux de cercles, orthogonaux à des faisceaux de cercles eux-mêmes orthogonaux à l'axe imaginaire, les lignes de courbure, par des coniques



homofocales, et les réseaux d'O. Bonnet par des quartiques bicirculaires inversés de coniques homofocales.

Enfin, l'examen de l'équation (4) montre qu'une surface d'O. Bonnet *n'a pas d'ombilic à distance finie*.

GÉOMÉTRIE. — *Les équations de la théorie unitaire de Kaluza.*

Note (1) de M. YVES THIRY, présentée par M. Élie Cartan.

La tentative de théorie unitaire de Kaluza (2) consiste à considérer l'espace-temps comme un sous-espace  $x^0 = \text{const.}$  d'un espace de Riemann à cinq dimensions, en supposant ce sous-espace cylindrique par rapport à la cinquième coordonnée  $x^0$ . Nous nous proposons ici de montrer que les 15 équations rigoureuses de cette théorie peuvent être établies par une méthode très simple, utilisant un repère mobile et la technique du calcul extérieur (3). Dans cet exposé, les indices grecs varient de 0 à 4, les indices latins de 1 à 4; les éléments surlignés appartiennent à l'espace-temps;  $\partial_i f$  est le coefficient de la forme différentielle  $\omega_i$  dans  $df$ ; le signe  $\Sigma$  est omis quand il faut sommer par rapport à un même indice répété deux fois;  $\bar{\nabla}_i$  désigne l'opérateur de dérivation covariante,  $\Delta_2$  le laplacien.

Soit  $d\sigma^2 = \gamma_{\lambda\mu} dx^\lambda dx^\mu$  la métrique de l'espace à cinq dimensions. Posons  $\gamma_{00} = V^2$  et décomposons  $d\sigma^2$  en carrés sous la forme

$$d\sigma^2 = \sum_{\alpha} (\omega_{\alpha})^2$$

avec

$$\omega_0 = V(dx^0 + \beta \varphi_i dx^i) = V(dx^0 + \beta \Phi_i \omega_i), \quad \sum_i (\omega_i)^2 = ds^2 = g_{ij} dx^i dx^j,$$

où

$$g_{ij} = \gamma_{ij} - \beta^2 V^2 \varphi_i \varphi_j, \quad \varphi_i = \frac{\gamma_{i0}}{\beta V^2} \quad (\beta = \text{const.}),$$

$\varphi_i$  et  $\Phi_i$  étant les composantes d'un même vecteur dans le repère naturel et dans le repère mobile orthonormé.

Calculons d'abord les coefficients  $\gamma_{\alpha\beta\lambda}$  et  $c_{\lambda\mu\alpha}$  définis par

$$\omega_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta\lambda} \omega_{\lambda}; \quad d\omega_{\alpha} = \frac{1}{2} c_{\lambda\mu\alpha} \omega_{\lambda} \wedge \omega_{\mu}.$$

On trouve

$$\begin{aligned} c_{hki} &= c_{ihk}; & \bar{\gamma}_{hki} &= \gamma_{hki}; \\ c_{0kt} &= 0; & c_{i00} &= \gamma_{i00} = \frac{\partial_i V}{V}; \\ c_{ik0} &= 2\gamma_{ik0} = 2\gamma_{0ik} = \beta V F_{ik} & (\text{où } F_{ik} &= \bar{\nabla}_i \Phi_k - \bar{\nabla}_k \Phi_i). \end{aligned}$$

(1) Séance du 12 janvier 1948.

(2) *Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss.*, 1921, p. 966.

(3) E. CARTAN, *Leçons sur la théorie des espaces de Riemann*, Paris, 1946, p. 221; LICHNEROWICZ, *Algèbre linéaire*, Paris, 1947, p. 143-172.



On peut ensuite calculer les composantes du tenseur de Riemann-Cristoffel en utilisant la formule

$$d\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\lambda} \wedge \omega_{\lambda\beta} + \frac{1}{2} R_{\alpha\beta\lambda\mu} \omega_{\lambda} \wedge \omega_{\mu},$$

et en déduire les composantes suivantes du tenseur contracté

$$\begin{aligned} R_{ik} &= \bar{R}_{ik} + \frac{1}{V} \bar{\nabla}_k (\partial_i V) - \frac{\beta^2 V^2}{2} F_{ij} F_{jk}, \\ R_{i0} &= \frac{\beta V}{2} \bar{\nabla}_j F_{ji} + \frac{3\beta}{2} \partial_j V F_{ji}, \\ R_{00} &= \frac{1}{V} \bar{\Delta}_2 V - \frac{\beta^2 V^2}{4} H^2 \quad \left[ \text{où } H^2 = \sum_{i,j} (F_{ij})^2 \right]. \end{aligned}$$

On a de plus

$$\bar{R} = R - \frac{2}{V} \bar{\Delta}_2 V - \frac{\beta^2 V^2}{4} H^2,$$

et l'identité

$$(1) \quad \bar{\nabla}_i F_{kl} + \bar{\nabla}_k F_{li} + \bar{\nabla}_l F_{ik} = 0.$$

Les quatorze premières équations du champ  $S_{\alpha\beta} = [R_{\alpha\beta} - (1/2) \delta_{\alpha\beta} R] = 0$  ( $\alpha, \beta$  non tous deux nuls) s'écrivent alors

$$(2) \quad \bar{S}_{ik} = \frac{\beta^2 V^2}{2} \left( \frac{1}{4} \delta_{ik} H^2 - F_{ij} F_{kj} \right) - \frac{1}{V} \left[ \bar{\nabla}_k (\partial_i V) - \delta_{ik} \bar{\Delta}_2 V \right],$$

$$(3) \quad \bar{\nabla}_j F_{ji} = -3 \frac{\partial_j V}{V} F_{ji}.$$

Quant à la quinzième équation, elle peut s'écrire soit sous la forme  $R_{00} = 0$ , c'est-à-dire

$$(4) \quad \frac{1}{V} \bar{\Delta}_2 V - \frac{\beta^2 V^2}{4} H^2 = 0,$$

soit sous la forme  $R_0^0 = 0$  en calculant cette composante du tenseur contracté relative au repère naturel, ce qui donne :

$$(5) \quad \frac{1}{V} \bar{\nabla}_i h_i = 0 \quad \text{avec} \quad h_i = \partial_i V - \frac{\beta^2 V^3}{2} \Phi_i F_{ji}.$$

Les équations (2) généralisent les équations d'Einstein avec second membre; les équations (1) et (3) fournissent deux groupes d'équations analogues à celles de Maxwell-Lorentz; nous reviendrons ultérieurement sur la signification physique que l'on peut proposer pour la quinzième équation sous les formes (4) ou (5). Signalons cependant que dans le cas  $V = \text{const.}$  [théorie d'O. Klein<sup>(4)</sup>], l'équation (4) donne  $H^2 = 0$ , ce qui, en tenant compte de la signature du  $ds^2$ ,

(4) *Zeitschrift für Physik*, 37, 1926, p. 895.



conduirait à évaluer le carré du champ électrique au carré du champ magnétique. De plus les équations (4) et (5), appliquées à un espace-temps extérieur statique compact, correspondent à deux équations établies par Lichnerowicz<sup>(5)</sup> et permettent par suite l'étude de la régularité d'un tel espace-temps.

GÉOMÉTRIE. — *Sur une expression intrinsèque du théorème de Gauss en relativité générale.* Note de M<sup>me</sup> **YVONNE FOURÈS-BRUHAT**, présentée par M. Élie Cartan.

Dans son ouvrage *Problèmes globaux de mécanique relativiste*, Lichnerowicz étend à la relativité le théorème de Gauss

$$\text{flux}_S h = 0 \quad (\text{à l'extérieur des masses}),$$

$$\text{flux}_S h = \iiint 4\pi\rho\,dv \quad (\text{à l'intérieur des masses}).$$

En montrant que, pour un espace-temps statique, la quantité invariante sur les sections d'espace  $R_0^0$  est la divergence d'un vecteur d'espace

$$R_0^0 = \nabla_\lambda h^\lambda \quad \text{avec} \quad h^\lambda = \Gamma_{0\mu}^0 g^{\lambda\mu} \quad \left( h^0 = \frac{1}{2} \frac{\partial g^{00}}{\partial x^0} = 0 \right).$$

Pour un espace-temps orthogonal la signification géométrique du vecteur  $\vec{h}$  est en évidence, car

$$R_0^0 = \nabla_\lambda \frac{V_\lambda}{V}.$$

Je me propose de donner ici une expression du vecteur  $\vec{h}$  dans le cas statique général en utilisant un repère rectangulaire mobile, tel que le  $ds^2$  de l'univers s'écrive<sup>(1)</sup>

$$ds^2 = \omega_0^2 - \omega_1^2 - \omega_2^2 - \omega_3^2,$$

avec

$$\left. \begin{aligned} \omega_0 &= V dx^0 \\ \omega_i &= a_{ih} dx^h + \lambda_i dx^0 \end{aligned} \right\} (1).$$

$V, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sont les composantes dans le repère mobile de la tangente à la ligne de temps, donc définissent le déplacement infinitésimal du groupe d'isométrie, d'où

$$\nabla_j \lambda_i + \nabla_i \lambda_j = 0 \quad (\text{équations de Killing}).$$

Dans les nouveaux axes, les composantes covariantes et contrevariantes sont

<sup>(5)</sup> *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 432, équations (2') et (1').

<sup>(1)</sup> RACINE, *On the most général static field in relativity theorie* (*Journal of indian mathematical Society*, 1936, 2, vol. 2).



égales. Soient  $R_{\alpha}^0$  et  $\hat{R}_{\alpha\beta}^0$  les composantes du tenseur de Ricci par rapport au repère naturel et au repère mobile. Les expressions (I) donnant la loi de transformation d'un vecteur contrevariant, on a

$$R_0^0 = \frac{d\bar{x}^{\alpha}}{dx^0} \frac{dx^0}{d\bar{x}^{\beta}} \hat{R}_{\alpha\beta},$$

$$R_0^0 = \hat{R}_{00} + \frac{\lambda_h}{V} \hat{R}_{0h};$$

or, si l'on a posé

$$P_{ih} = \gamma_{i0h},$$

$$\hat{R}_{00} = -\frac{\bar{\nabla}_i V_i}{V} + P_{ih}^2 + \frac{\lambda_h}{V} \bar{\nabla}_h P,$$

$$\hat{R}_{0h} = \bar{\nabla}_i P_{hi} - \bar{\nabla}_h P,$$

le signe  $\bar{\nabla}$  représentant une dérivation dans la métrique des sections d'espace

$$d\sigma^2 = \varpi_1^2 + \varpi_2^2 + \varpi_3^2, \quad \text{ou} \quad \varpi_i = a_{ih} dx^h.$$

Remarquons que les  $P_{ih}$  sont les coefficients de la 2<sup>e</sup> forme quadratique fondamentale attachée à ces surfaces plongées dans l'espace-temps.

Il vient

$$R_0^0 = -\frac{\bar{\nabla}_i (V_i - \lambda_h P_{hi})}{V} + P_{ih}^2 - P_{ih} \frac{\bar{\nabla}_i \lambda_h}{V};$$

des équations de Killing on déduit

$$P_{ih} = \frac{\bar{\nabla}_h \lambda_i + \bar{\nabla}_i \lambda_h}{2V}.$$

Les derniers termes disparaissent et l'on a

$$R_0^0 = -\frac{\bar{\nabla}_i (V_i - \lambda_h P_{hi})}{V},$$

$R_0^0$  peut ainsi s'écrire comme la divergence dans l'espace-temps d'un vecteur d'espace

$$(1) \quad R_0^0 = \nabla_{\alpha} h_{\alpha}, \quad h_{\alpha} = \frac{V_{\alpha} - \lambda_h P_{h\alpha}}{V} \quad \text{pour} \quad \alpha = 1, 2, 3, \\ h_0 = 0.$$

Remarquons ainsi que nous pouvons écrire  $\hat{R}_{00}$  sous la forme simple

$$(2) \quad \hat{R}_{00} = -\frac{\bar{\nabla}_i (V_i - \lambda_i P)}{V} + H^2 - P^2 \quad \text{ou} \quad H^2 = \Sigma P_{ih}^2, \\ \hat{R}_{00} = \nabla_{\alpha} \frac{V_{\alpha} - \lambda_{\alpha} P}{V} + H^2 - P^2.$$

Ces égalités peuvent encore être simplifiées en prenant les axes du repère mobile qui sont tangents à la section d'espace suivant les directions des trois lignes de courbure, si elles existent. Alors  $P_{ih} = 0$  pour  $i \neq h$ .



Sous la forme donnée, les égalités (1) et (2) permettent déjà de montrer l'existence de singularités de l'espace-temps dans un champ extérieur statique *meuble* et le caractère localement euclidien d'un espace-temps extérieur statique régulier partout (2).

CINÉMATIQUE. — *Généralisation de la formule de Willis pour les trains épicycloïdaux*. Note (1) de M. GASTON FLEISCHER, présentée par M. Georges Darrieus.

Dans une Note présentée le 6 décembre 1909 par M. Léauté, M. Pol Ravigneaux a signalé une extension de la formule de Willis  $R = (\omega' - \alpha)/(\omega - \alpha)$ .

Sous cette forme originelle, la relation lie, par rapport à un système de comparaison donné et fixe dans l'espace, les vitesses angulaires  $\omega$ ,  $\omega'$  et  $\alpha$ , des trois membres d'un train épicycloïdal, respectivement et dans l'ordre, les deux planétaires et le porte-satellites. M. Ravigneaux a démontré que la formule reste vraie, si l'on permute entre elles les vitesses des membres, à la condition de modifier en conséquence la valeur de la constante  $k$ , appelée ci-après la raison du train. On obtient alors, mais toujours pour le train considéré,

$$k' = \frac{k-1}{k} = \frac{\alpha-\omega}{\omega'-\omega}, \quad k'' = \frac{1}{1-k} = \frac{\omega-\omega'}{\alpha-\omega'}.$$

La présente communication a pour but de montrer que la formule de Willis peut également être étendue, sans perdre son exactitude, à une famille de plusieurs trains, indépendamment de leur construction.

Supposons, en effet, que l'on désire réaliser par un mécanisme, trois vitesses angulaires variables,  $x$ ,  $y$  et  $z$ , telles qu'elles répondent à une condition de vitesses du premier degré de la forme  $ax + by + cz = 0$ .

Si la somme des coefficients de cette relation est nulle, c'est-à-dire si l'on a  $a + b + c = 0$ , on peut la mettre sous la forme suivante, où ne rentre plus qu'un paramètre  $p$ , posé par exemple égal à  $-(a/b)$  :  $px - y + (1-p)z = 0$ . On obtient ainsi la forme développée d'une formule de Willis particulière, qu'on peut appeler la relation fonctionnelle :  $p = (y - z)/(x - z)$ .

Dans cette formule, aucune des vitesses variables n'a trait aux membres de constitution, porte-satellites ou planétaires d'un train. Si l'on garde donc les notations  $\alpha$  pour la vitesse du porte-satellites et  $\omega$  et  $\omega'$  pour celles des planétaires, on peut établir, par simple permutation circulaire des vitesses  $\omega$  et  $\omega'$

(2) LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 432-434.

(1) Séance du 12 janvier 1948.



et  $\alpha$  sur les termes en  $x$ ,  $y$  et  $z$ , les trois systèmes d'équations suivantes :

1° substitution de  $\omega$  à  $x$ ,  $\omega'$  à  $y$ ,  $\alpha$  à  $z$  :

$$p\omega - \omega' + (1-p)\alpha = 0 \quad \left( \text{Train correspondant } k = p = -\frac{a}{b} = \frac{\omega' - \alpha}{\omega - \alpha} \right);$$

2° substitution de  $\omega'$  à  $x$ ,  $\alpha$  à  $y$ ,  $\omega$  à  $z$  :

$$p\omega' - \alpha + \omega(1-p) = 0 \quad \left( \text{Train correspondant } k' = \frac{p-1}{p} = -\frac{c}{a} = \frac{\omega' - \alpha}{\omega - \alpha} \right);$$

3° substitution de  $\alpha$  à  $x$ ,  $\omega$  à  $y$ ,  $\omega'$  à  $z$  :

$$p\alpha' - \omega + \omega'(1-p) = 0 \quad \left( \text{Train correspondant } k'' = \frac{1}{1-p} = -\frac{b}{c} = \frac{\omega' - \alpha}{\omega - \alpha} \right).$$

Chacune de ces relations, prise sous forme développée ou forme fractionnaire, détermine un train épicycloïdal, dont les membres constitutifs correspondant aux vitesses  $\omega$ ,  $\omega'$  et  $\alpha$  fournissent les vitesses  $x$ ,  $y$  et  $z$  demandées, sous la seule réserve d'une affectation appropriée de ces vitesses sur les membres. Ces trois relations et, par conséquent, la formule fonctionnelle de Willis dont elles découlent, englobent l'ensemble des trois trains cinématiquement équivalents, qui répondent à la condition posée.

On peut vérifier que toutes les autres permutations possibles aboutissent à des trains équivalents aux trois ci-dessus. Il n'y a donc que trois solutions distinctes. En outre, on constate que la raison de chacun de ces trains se déduit de la raison du premier par la même fonction de celle-ci, que les constantes signalées par M. Ravigneaux, pour la permutation dans le même ordre des vitesses des membres entre elles, dans la formule d'un train donné.

Finalement, la relation fonctionnelle est une extension nouvelle de la formule de Willis, qui peut s'appliquer à une famille de trois trains, dont les membres sont désignés par leur fonction cinématique et non plus par la nature de leur construction. Elle permet en particulier l'étude directe pour cette famille de trains, des propriétés générales communes qui leur sont conférées du fait de leur équivalence cinématique.

*Exemple.* — Calcul des couples d'une famille de trains épicycloïdaux cinématiquement équivalents. Si l'on appelle  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  les couples qui s'exercent sur les trois membres de vitesses  $x$ ,  $y$  et  $z$ , le théorème des déplacements virtuels se traduit par  $Xx + Yy + Zz = 0$ . Cette relation ne peut être une contrainte nouvelle imposée aux vitesses  $x$ ,  $y$  et  $z$ , déjà liées par la condition de vitesses, ou son équivalent, la relation fonctionnelle. Il en résulte que l'on doit avoir :

$$\frac{X}{p} = \frac{Y}{-1} = \frac{Z}{1-p},$$

ce qui fixe la valeur des couples relativement à l'un quelconque d'entre eux, en fonction de la constante  $p$ .

La valeur de ces couples ne dépend nullement de la construction, porte-



satellites ou planétaires, des membres constitutifs des trains, mais seulement des vitesses  $x$ ,  $y$  et  $z$ , qu'ils réalisent et de la constante  $p$ .

La formule fonctionnelle de Willis, qui englobe toutes les solutions d'un problème cinématique, permet donc une étude aisée des propriétés générales des solutions particulières de ce problème.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la géométrie des écoulements permanents des fluides compressibles.* Note <sup>(1)</sup> de M. MAURICE GIQUEAUX, présentée par M. Georges Darrieus.

0. Nous supposons l'existence de surfaces  $S$  orthogonales aux lignes de courant. On sait que, pour cela, il faut et il suffit que l'on ait dans tout le fluide  $\vec{V} \cdot \vec{\Omega} = 0$ ,  $\vec{V}$  désignant le vecteur vitesse et  $\vec{\Omega}$  le vecteur tourbillon. Cette condition est vérifiée si, en tout point, le tourbillon est normal à la vitesse (cas des écoulements plan et à symétrie axiale), ou nul (il y a alors potentiel des vitesses et les surfaces  $S$  sont les surfaces équipotentiels).

1. Soient  $Ot$  la tangente à la ligne de courant passant par  $O$ , orientée positivement dans le sens de  $\vec{V}$ ,  $On$  la normale principale orientée positivement vers le centre de courbure  $C$  ( $\overline{OC} = r > 0$ ) et  $ob$  la binormale orientée de façon à former un trièdre direct.

Soient dans le plan  $nOb$ , normal à  $Ot$  et tangent à la surface  $S$  passant par  $O$ ,  $Oy$  et  $Oz$  les tangentes aux lignes de courbure de  $S$ ,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  les centres de courbure correspondants sur  $Ot$ ,  $R_1 = \overline{O\omega_1}$ ,  $R_2 = \overline{O\omega_2}$  les rayons de courbure principaux,  $\varphi$  l'angle de  $On$  avec  $Oy$ .

2. Les vitesses en trois points voisins de  $O$  :  $M$  sur  $Ot$ ,  $P$  sur  $Oy$ ,  $Q$  sur  $Oz$ , sont l'une normale à  $MC$  dans le plan  $nOt$  et les autres dirigées suivant  $P\omega_1$ ,  $Q\omega_2$ . On en déduit

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial V}{\partial x}, & \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{\partial V}{\partial y}, & \frac{\partial u}{\partial z} &= \frac{\partial V}{\partial z}, \\ \frac{\partial v}{\partial x} &= \frac{V}{r} \cos \varphi, & \frac{\partial v}{\partial y} &= -\frac{V}{R_1}, & \frac{\partial v}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial w}{\partial x} &= -\frac{V}{r} \sin \varphi, & \frac{\partial w}{\partial y} &= 0, & \frac{\partial w}{\partial z} &= -\frac{V}{R_2}. \end{aligned}$$

3. Si le fluide est incompressible, l'équation de continuité entraîne alors  $\frac{d \text{Log } V}{dt} = \frac{1}{R}$ , en posant  $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ .

D'autre part, les composantes du tourbillon ont pour expression

$$\begin{aligned} \Omega_t &= 0, & \Omega_n &= \frac{1}{2} \frac{\partial V}{\partial b}, & \Omega_b &= \frac{1}{2} \left( \frac{V}{r} - \frac{\partial V}{\partial n} \right), \\ \Omega_y &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{V}{r} \sin \varphi \right), & \Omega_z &= \frac{1}{2} \left( \frac{V}{r} \cos \varphi - \frac{\partial V}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Séance du 22 décembre 1947.

Les expressions de  $\Omega_n$ ,  $\Omega_b$ , dont la deuxième est bien connue, ne font pas intervenir la surface  $S$  et sont valables dans tous les cas.

4. Lorsqu'il y a potentiel des vitesses, cas qui a été étudié par M. Alayrac<sup>(2)</sup>, les conditions d'irrotationnalité s'écrivent

$$\frac{\partial \text{Log } V}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \text{Log } V}{\partial z} = -\frac{\sin \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \text{Log } V}{\partial n} = \frac{1}{r}, \quad \frac{\partial \text{Log } V}{\partial b} = 0.$$

5. Les relations concernant le tourbillon sont des relations purement cinématiques et subsistent lorsque le fluide est compressible. Il n'en est pas de même de la relation qui traduit l'équation de continuité.

Le champ du vecteur  $\rho \vec{V}$  a mêmes lignes de courant et mêmes surfaces  $S$  que celui du vecteur  $\vec{V}$ . On en déduit la relation

$$\frac{\partial \text{Log } \rho V}{\partial t} = \frac{1}{R},$$

qui subsiste si le fluide est visqueux, en particulier dans la couche limite.

Elle s'écrit, en supposant l'existence d'une relation  $\rho = f(p)$  et  $M$  désignant le nombre de Mach-Sarrau

$$(1 - M^2) \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{V}{R}.$$

Si la surface  $S$  est à simple courbure, sa concavité est dirigée du côté des vitesses croissantes pour  $M < 1$ , comme pour un fluide incompressible, du côté des vitesses décroissantes pour  $M > 1$ .

Dans le cas d'un potentiel des vitesses, l'élimination de  $V$  entre la relation précédente et la relation  $\partial V / \partial n = V/r$  conduit à

$$\frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{(1 - M^2) R} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{r} \right).$$

En faisant  $M = 0$ , on retrouve la relation

$$\frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{1}{R} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{r} \right),$$

connue pour les fluides incompressibles dans le cas d'un écoulement plan irrotationnel.

6. Aux points où la vitesse du son est atteinte, on sait que  $\rho V$  est maximum. Il en résulte

$$\frac{\partial \text{Log } \rho V}{\partial t} = 0, \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{R} = 0.$$

Cette égalité n'est possible que si l'indicatrice est une hyperbole équilatère.

---

<sup>(2)</sup> *Étude des écoulements irrotationnels dans l'espace à 3 dimensions (Publication Scientifique et Technique, n° 3, 1931, p. 7).*



On en déduit quelques propriétés d'un écoulement plan irrotationnel, dans le domaine continu : 1° Les équipotentiels présentent une inflexion aux points où la vitesse est sonique; 2° dans le plan de l'hodographe, les équipotentiels rencontrent normalement le cercle sonique; 3° dans l'écoulement dans une tuyère symétrique, l'équipotentielle passant par le sommet de la ligne sonique présente avec la tangente un contact d'ordre 3.

7. Des propriétés analogues s'établissent pour tout champ de vecteur à divergence nulle (par exemple le tourbillon, et dans l'hypothèse de la théorie linéaire l'accélération).

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'approximation de l'optique géométrique dans la mécanique ondulatoire des corpuscules élémentaires.* Note (1) de M. GÉRARD PETIAU.

L'existence d'une approximation de l'optique géométrique dans la mécanique ondulatoire de Dirac a été démontrée par W. Pauli (2) en utilisant la méthode de Brillouin-Kramers-Wentzel. Ces résultats ont été étendus dans une Note récente (3) par B. Kwal au cas du méson vectoriel représenté par les équations de Proca. Nous allons retrouver ces résultats en partant des équations matricielles du méson et montrer qu'ils s'étendent facilement au cas des corpuscules de spin total maximum  $nh/4\pi$ , ( $n$  entier positif).

1. *Cas du méson.* — Nous représentons le méson dans un champ électromagnétique de quadripotential  $A_\mu$  au moyen de l'équation d'onde (4)

$$(1) \quad [\Gamma^\mu P_\mu + im_0 c] \Phi = 0 \quad \left( P_\mu = i\hbar \partial_\mu + \varepsilon A_\mu, \partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu} \right),$$

$$(2) \quad \Gamma_\mu \Gamma_\nu \Gamma_\rho + \Gamma_\rho \Gamma_\nu \Gamma_\mu = \delta_{\mu\nu} \Gamma_\rho + \partial_\rho \Gamma_\mu, \quad \left( x_4 = ict, \varepsilon = \frac{e}{c} \right), \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4).$$

A cette équation correspond l'équation adjointe

$$(3) \quad P_\mu^+ \Phi^+ + im_0 c \Phi^+ = 0, \quad \Phi^+ = -i\Phi^* [2\Gamma_4^2 - 1], \quad P_\mu^+ = -i\hbar \partial_\mu + \varepsilon A_\mu.$$

Suivant la méthode de W. Pauli, nous poserons

$$(4) \quad \Phi = [a_0 + i\hbar a_1 + (i\hbar)^2 a_2 \dots] e^{\frac{i}{\hbar} S(x,y,z,t)}; \quad \Phi^+ = [a_0^+ - i\hbar a_1^+ \dots] e^{-\frac{i}{\hbar} S},$$

la substitution de ces fonctions dans (1) et (3) nous donne alors, en séparant les différentes puissances de  $\hbar$  et en posant  $\Pi_\mu = -\partial_\mu S + \varepsilon A_\mu$ ,  $k = 0, 1, \dots$ ,

$$(5) \quad [\Pi_\mu \Gamma^\mu + im_0 c] a_0 = 0, \quad a_0^+ [\Pi_\mu \Gamma^\mu + im_0 c] = 0,$$

$$(6) \quad [\Pi_\mu \Gamma^\mu + im_0 c] a_{k+1} + \Gamma^\mu \partial_\mu a_k = 0, \quad a_{k+1}^+ [\Pi_\mu \Gamma^\mu + im_0 c] + \partial_\mu a_k^+ \Gamma^\mu = 0.$$

(1) Séance du 12 janvier 1948.

(2) *Helvetica Physica Acta*, 5, 1932, p. 179.

(3) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 61.

(4) G. PETIAU, *Thèse*, Paris, 1936; *Mémoires Ac. Roy. Sc. Belgique*, 16, 1936, p. 1-116.

Si nous considérons l'opérateur  $L = \Pi_\mu \Gamma^\mu$  nous avons

$$L^2 = (\Pi_\mu)^2 \Gamma^{\mu 2} + (\Gamma^\mu \Gamma^\nu + \Gamma^\nu \Gamma^\mu) \Pi_\mu \Pi_\nu$$

et nous lui associons l'opérateur

$$L'^2 = (\Pi_\mu)^2 (1 - \Gamma^{\mu 2}) - (\Gamma^\mu \Gamma^\nu + \Gamma^\nu \Gamma^\mu) \Pi_\mu \Pi_\nu,$$

de telle sorte que nous avons  $L^2 + L'^2 = \Pi_\mu \Pi^\mu$ ,  $L^2 L'^2 = L'^2 L^2 = 0$ .

L'équation (5) ou  $[L + im_0 c] a_0 = 0$  nous donne alors  $[L^2 + m_0^2 c^2] a_0 = 0$ ,  $L'^2 a_0 = 0$ , d'où  $[\Pi_\mu \Pi^\mu + m_0^2 c^2] a_0 = 0$ .

Par suite si  $a_0 \neq 0$ , la fonction  $S(x, y, z, t)$  sera déterminée par l'équation de Jacobi

$$(7) \quad \Sigma_\mu (-\partial_\mu S + \varepsilon A_\mu)^2 + m_0^2 c^2 = 0.$$

Introduisant l'opérateur  $K = m_0^2 c^2 + im_0 c L + L'^2$  et tenant compte de  $K[L + im_0 c] = im_0 c [\Pi_\mu \Pi^\mu + m_0^2 c^2] = 0$ , nous obtenons à partir de (6) les conditions de compatibilité pour les  $a_k$  ( $k = 0, 1, \dots$ )

$$(8) \quad [m_0^2 c^2 + im_0 c L + L'^2] \Gamma^\mu \partial_\mu a_k = 0, \quad \partial_\mu a_k^\dagger \Gamma^\mu [m_0^2 c^2 + im_0 c L + L'^2] = 0,$$

Tenant compte de (5) nous déduisons de (8) l'équation de continuité  $\partial_\mu [a_0^\dagger \Gamma^\mu a_0] = 0$  pour la densité  $a_0^\dagger \Gamma^\mu a_0$ , et multipliant (5) par  $\Gamma^\mu \Gamma^\nu - \Gamma^\nu \Gamma^\mu$  ou par  $\Pi_\mu [1 - \Gamma^{\mu 2}]$  nous obtenons les relations

$$(9) \quad \Pi_\mu (a_0^\dagger \Gamma_\nu a_0) = \Pi_\nu (a_0^\dagger \Gamma_\mu a_0); \quad \Pi_\mu (a_0^\dagger a_0) + im_0 c (a_0^\dagger \Gamma_\mu a_0) = 0.$$

II. *Cas du corpuscule de spin total maximum* ( $nh/4\pi$ ). — Suivant la théorie générale que nous avons développée ailleurs<sup>(5)</sup>, nous considérons le corpuscule de spin total maximum ( $nh/4\pi$ ), ( $n = 1, 2, \dots$ ), représenté par les systèmes irréductibles compris dans le système général d'équations

$$(10) \quad \begin{cases} [\Gamma^\mu P_\mu + im_0 c] \Phi_{i_1, i_2, \dots, i_n} = 0, & P_\mu^\dagger \Gamma^\mu + im_0 c \Phi^\dagger = 0; \\ P_\mu = \frac{1}{n} \left[ \sum_{r=1}^n \gamma_{(r)}^\mu \right], & \gamma_{(r)}^\mu \gamma_{(r)}^\nu + \gamma_{(r)}^\nu \gamma_{(r)}^\mu = 2 \delta_{(r)}^{\mu\nu}, \\ \gamma_{(r)}^\mu \gamma_{(s)}^\nu = \gamma_{(s)}^\nu \gamma_{(r)}^\mu; & \Phi^\dagger = +i \Phi^\dagger \gamma_{(1)}^k \dots \gamma_{(n)}^k. \end{cases}$$

Pour mettre en évidence une approximation de l'optique géométrique, nous considérons encore une solution de (10) sous la forme

$$(11) \quad \Phi_{i_1, i_2, \dots, i_n} = a_{i_1, i_2, \dots, i_n} e^{\frac{i}{\hbar} S} = [a_0 + i\hbar a_1 + \dots] e^{\frac{i}{\hbar} S}; \quad \Phi_{i_1, \dots, i_n}^\dagger = [a_0^\dagger - i\hbar a_1^\dagger + \dots] e^{-\frac{i}{\hbar} S}.$$

La substitution de ces fonctions dans (10) nous donne encore en posant  $\Pi_\mu = -\partial_\mu S + \varepsilon A_\mu$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$

$$(12) \quad [\Gamma^\mu \Pi_\mu + im_0 c] a_0 = 0, \quad [\Gamma^\mu \Pi_\mu + im_0 c] a_{k+1} + \Gamma^\mu \partial_\mu a_k = 0.$$

(5) *J. de Physique*, 7, 1946, p. 124-128 et p. 181-184.



Posant  $l_{(r)} = \gamma_{(r)}^{\mu} \Pi_{\mu}$ , nous avons  $l_{(r)}^2 = \Pi_{\mu} \Pi^{\mu}$  et l'on voit facilement que la première des équations (12) a pour condition de résolubilité, si  $a_0 \neq 0$ , écrivant  $n = 2p$  ou  $n = 2p - 1$ ,

$$\prod_{s=0}^{p-1} \left[ \Pi_{\mu} \Pi^{\mu} + \frac{n^2 m_0^2 c^2}{[n - 2s]^2} \right] = 0.$$

Cette condition pourra être satisfaite de  $p$  façons différentes correspondant aux  $p$  équations de Jacobi.

$$(13) \quad \Sigma_{\mu} (-\partial_{\mu} S + \varepsilon A_{\mu})^2 + \frac{n^2 m_0^2 c^2}{[n - 2s]^2} = 0, \quad (s = 0, 1, \dots, p).$$

Ces conditions étant satisfaites et les fonctions  $S$  étant déterminées, la condition de résolubilité de (12b) est qu'il existe une partition des  $l_{(r)}$  en  $(n - s) l_{(r')}$  et  $s l_{(r'')}$  telle que

$$(14) \quad \prod_{r'=1}^{n-s} \left[ l_{(r')} - \frac{n i m_0 c}{n - 2s} \right] \prod_{r''=1}^s \left[ l_{(r'')} + \frac{n i m_0 c}{n - 2s} \right] \left[ \frac{1}{n} \left( \sum_{r=1}^n \gamma_{(r)}^{\mu} \right) \frac{\partial x_k^{(s)}}{\partial x^{\mu}} \right] = 0.$$

A partir des équations (12) et (14) et de leurs adjointes, on obtient facilement les relations

$$\partial_{\mu} [\alpha_0^{+(s)} \Gamma^{\mu} \alpha_0^{(s)}] = 0, \quad \Pi_{\mu} [\alpha_0^{s+} \Gamma_{\nu} \alpha_0^s] = \Pi_{\nu} [\alpha_0^{s+} \Gamma_{\mu} \alpha_0^s].$$

Par suite, à chacun des  $p$  états de masse propre apparente  $n m_0 c / (n - 2s)$ , ( $s = 0, 1, \dots, p$ ) du corpuscule de spin total maximum  $nh/4\pi$  correspond une approximation de l'optique géométrique caractérisée par l'une des  $p$  équations de Jacobi (13).

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Masses et grands axes des étoiles doubles spectroscopiques*. Note (1) de M<sup>lle</sup> MARIE-LOUISE LABEUR, présentée par M. Ernest Esclançon.

Dans sa Note sur un système d'étoiles non séparées à l'observation (2), M. Georges Durand applique la relation masse-luminosité à l'obtention d'intervalles dans lesquels sont comprises les masses individuelles des étoiles, puis il montre que la considération de la somme des masses donne lieu à des conclusions particulièrement précises. Je me propose d'appliquer ce dernier résultat, conformément à la suggestion de l'auteur, aux binaires spectroscopiques dont on a l'orbite avec un seul spectre, ainsi que la parallaxe. Pour plus de clarté, je traiterai le cas général sur un exemple,  $\gamma$  CMi (3).

I. Du seul fait qu'on connaît la magnitude apparente globale  $m = 4,60$ , le

(1) Séance du 12 janvier 1948.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 275.

(3) J. H. MOORE, *Lick Obs. Bull.*, 18, n° 483, 1936, p. 8, étoile 126.

type spectral K4 et la parallaxe  $p = 0'',015$ , indépendamment de tout élément de l'orbite, les formules de M. G. Durand (\*) donnent pour les masses individuelles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  :

$$(1) \quad 3,81 \leq \mu_1 < 5,01, \quad \mu_2 < 3,81 \quad (\mu_{\odot} = 1).$$

Il est à noter que l'indétermination du problème se réduit à une seule des inconnues (magnitude apparente, magnitude absolue ou masse d'une des composantes) qu'on peut choisir arbitrairement dans certaines limites, toutes les autres se trouvant alors déterminées.

II. La mise en jeu de l'orbite, par la *fonction des masses*

$$\frac{\mu_2^3 \sin^3 i}{(\mu_1 + \mu_2)^2} = 0,26,$$

permet d'adjoindre aux valeurs ci-dessus un *minimum* pour  $\mu_2$ , soit  $\mu'_2 = 2,36^{(5)}$ , auquel les équations du problème précédent (§ I) font correspondre un *maximum*  $\mu''_1 = 4,73^{(6)}$ . Ainsi, la connaissance de l'orbite *abaisse* le maximum antérieur de  $\mu_1$  et l'on a, en combinant avec (1),

$$(2) \quad 3,81 \leq \mu_1 \leq 4,73, \quad 2,36 \leq \mu_2 \leq 3,81.$$

III. Je considère maintenant la somme des masses  $\sigma = \mu_1 + \mu_2$ . Envisagée comme fonction d'une quelconque des inconnues, il résulte de l'étude de M. G. Durand que  $\sigma$  varie constamment dans le même sens ; d'autre part, les masses  $\mu_1$  et  $\mu_2$  varient en sens inverse l'une de l'autre. Cela suggère le résultat que j'ai en vue et que j'établis rigoureusement : *la somme des masses est comprise entre un minimum  $\sigma' = \mu'_1 + \mu'_2$  et un maximum  $\sigma'' = \mu''_1 + \mu''_2$* , et ces valeurs sont suffisamment voisines pour déterminer  $\sigma$  non plus au moyen d'une double inégalité, mais en prenant leur moyenne. En effet, dans l'exemple précédent, il vient

$$7,09 \leq \sigma \leq 7,62,$$

d'où  $\sigma = 7,35$  avec une erreur relative inférieure à 4 %.

La discussion générale montre que l'erreur relative dépend surtout de la *fonction des masses*  $Q$  : elle diminue lorsque  $Q$  augmente et, pour les valeurs les plus courantes, elle varie à peu près linéairement avec  $\log Q$  ; le cas  $Q = 0,26$ , choisi à dessein pour notre exemple, indique l'ordre de grandeur ; pour la valeur limite  $Q = 0$  (ce qui reviendrait au cas du § I où l'on ne fait pas acception de l'orbite), l'erreur relative serait inférieure à 25 %. La méthode, appliquée à toutes les étoiles du Catalogue de Moore dont on a la parallaxe (160 couples), donne la somme des masses à moins de 10 % près en moyenne.

(\*) *Annales Obs. Toulouse*, 11, 1935, p. 215 ; 15, 1939, p. 132.

(<sup>5</sup>) H. BERTHOMIEU, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 472 ; *Thèse*, Paris, 1945.

(<sup>6</sup>)  $x'$  et  $x''$  désignent respectivement le minimum et le maximum d'une inconnue quelconque  $x$ .



On voit le progrès réalisé en portant son attention sur la somme des masses plutôt que sur les masses individuelles des composantes. Dans notre exemple, il est remarquable que la somme soit connue à 4 % près, tandis que, d'après les inégalités (2),  $\mu_1$  et  $\mu_2$  seraient déterminés respectivement à 11 % et 23 % près. Pour l'ensemble des étoiles du Catalogue de Moore, M. Berthomieu obtient une précision de 8 à 20 % sur  $\mu_1$  et de 50 % en moyenne sur  $\mu_2$ .

IV. La connaissance de la somme des masses conduit à celle de la *somme des demi-grands axes*  $a_1 + a_2 = a$ , laquelle n'est autre que le *demi-grand axe de l'orbite relative* : il suffit d'appliquer la loi de Képler avec la période  $P$ , qui est connue. Si, comme il est d'usage pour les binaires spectroscopiques,  $P$  est exprimé en jours et  $a, a_1, a_2$  en millions de kilomètres, on a

$$25 P^2 \sigma' \leq a^2 \leq 25 P^2 \sigma'',$$

soit, pour le couple considéré plus haut où  $P = 389,0$ ,

$$299 \leq a \leq 307,$$

d'où  $a = 303$  à 1,3 % près.

Du fait que  $a$  figure dans la relation de Képler par son cube, l'erreur sur le demi-grand axe est sensiblement le *tiers* de l'erreur sur la somme des masses.

Là encore, on voit le progrès sur les méthodes antérieures, celles-ci ne donnant que le demi-grand axe  $a_1$  d'une des orbites absolues avec une précision moyenne de 40 %.

V. En définitive, les résultats précédents mettent, pour la Dynamique stellaire, les binaires spectroscopiques à orbite connue avec un seul spectre et parallaxe, sur le même plan que les étoiles doubles visuelles dont on a également l'orbite et la parallaxe. Le rapprochement ainsi facilité entre ces deux classes d'étoiles ouvre la perspective à des recherches intéressantes.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur le déplacement des spectres des nébuleuses vers le rouge et l'évolution de l'univers.* Note (1) de M. JACQUES GOSSELIN, présentée par M. Jean Chazy.

Partant de la forme métrique d'un univers sphérique dans ses trois dimensions spatiales et rectiligne dans sa dimension temporelle, qui est, en coordonnées polaires,

$$ds^2 = -R^2 d\psi^2 - R^2 \cos^2 \psi d\theta^2 - R^2 \cos^2 \theta \cos^2 \psi d\varphi^2 + dt^2,$$

et en supposant que  $R$  est fonction de  $t$ , on calcule facilement le tenseur de courbure mixte du second ordre

$$G_1^1 = G_2^2 = G_3^3 = \frac{R'}{R} + 2 \frac{R''}{R^2} + \frac{2}{R^2}, \quad G_4^4 = 3 \frac{R''}{R},$$

où  $R'$  et  $R''$  sont les dérivées de  $R$  par rapport au temps.

(1). Séance du 12 janvier 1948.

Les équations géodésiques, pour un mouvement le long d'un méridien  $\theta = \text{const.}$  et  $\varphi = \text{const.}$ , se réduisent aux deux équations

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + 2 \frac{R'}{R} \frac{d\psi}{ds} \frac{dt}{ds} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2t}{ds^2} + RR' \left( \frac{d\psi}{ds} \right)^2 = 0,$$

dont on trouve facilement deux intégrales premières

$$\frac{d\psi}{ds} = \frac{A}{R^2} \quad \text{et} \quad \frac{dt}{ds} = A \sqrt{\frac{1}{R^2} + B}.$$

La vitesse spatiale d'un mobile de vitesse initiale  $v_0$  est

$$v = R \frac{d\psi}{dt} = \frac{v_0 R_0}{\sqrt{R^2 - v_0^2 (R^2 - R_0^2)}}.$$

Pour un mobile animé d'une vitesse spatiale initiale nulle, on a

$$\psi'_0 = 0, \quad v_0 = 0 \quad \text{et} \quad v = 0, \quad \psi = \text{const.}$$

Pour une onde lumineuse  $v_0 = 1$ , la vitesse de propagation  $c$  restera égale à 1 quel que soit le rayon  $R$ , ce qui montre que la caractéristique de constance absolue de la vitesse de la lumière se conserve dans notre hypothèse.

Considérons une perturbation électromagnétique émise par un corps dont la latitude est  $\psi_1$  vers un autre corps de latitude  $\psi_2$  situé sur le même méridien. La lumière suit une géodésique d'intervalle nul, on a

$$ds^2 = -R^2 d\Psi^2 + dt^2 = 0, \quad \text{d'où} \quad d\Psi = \frac{dt}{R},$$

$\Psi$  étant la latitude de la perturbation au temps  $t$ .

Si l'on appelle  $T$  le temps auquel la perturbation arrivera au corps de latitude  $\psi_2$  et  $D$  le temps du parcours, égal à la distance (mesurée en années-lumière) entre les deux corps, on aura

$$\psi_2 - \psi_1 = \int \frac{dt}{R}$$

entre les limites  $T - D$  et  $T$ .

Une deuxième perturbation émise par le premier corps au temps très petit  $\tau_{T-D}$  après la première, arrivera au deuxième corps au temps  $\tau_T$  après l'arrivée de la première perturbation, et l'on aura

$$\psi_2 - \psi_1 = \int \frac{dt}{R}$$

entre les limites  $T - D + \tau_{T-D}$  et  $T - \tau_T$ , d'où l'on déduit

$$\frac{\tau_T}{R_T} = \frac{\tau_{T-D}}{R_{T-D}}, \quad \text{ou} \quad \frac{\tau_T}{\tau_{T-D}} = \frac{R_T}{R_{T-D}}.$$

Si  $\tau_{T-D}$  est la période d'une vibration lumineuse émise par le premier corps,



la période de la vibration reçue par le second sera  $\tau_T$  et les fréquences correspondantes seront

$$\frac{\nu_T}{\nu_{T-D}} = \frac{R_{T-D}}{R_T}.$$

Le déplacement vers le rouge des spectres des nébuleuses extragalactiques s'explique donc sans nécessiter de vitesses excessives pour les nébuleuses lointaines. Il suffit d'admettre :

- 1° que leurs vitesses propres sur la sphère spatiale sont négligeables;
- 2° que les fréquences d'émission des raies du spectre sont constantes dans le temps;
- 3° que la courbure de l'univers est fonction (actuellement croissante) du temps.

Ceci admis, en appliquant la formule classique

$$\text{div.} \left( G_i^k - \frac{1}{2} g_i^k G \right) = 0,$$

on obtient l'équation différentielle qui régit les variations du rayon de courbure de l'univers en fonction du temps.

Cette équation conduit à une fonction hyperbolique ou circulaire du temps (selon le signe admis pour  $R^2$ ) qui, comparée à la courbe des déplacements vers le rouge des spectres des nébuleuses, permettra de déterminer le signe de  $R^2$ , de calculer numériquement la constante introduite, d'en déduire la courbure maximum, la courbure et l'âge actuels de l'univers et, le cas échéant, sa période de pulsation et sa courbure minimum.

Nous remarquons dès maintenant que la théorie introduit un temps absolu et que le tenseur d'énergie n'intervient que par l'intermédiaire de la constante d'intégration. On sera peut-être amené à considérer un univers ellipsoïdal et il n'est pas exclu que l'application de la théorie à l'espace intranucléaire puisse fournir des données sur la constitution et l'évolution des noyaux atomiques.

CHALEUR. — *Sur le calcul thermodynamique des célérités des déflagrations.*

Note de M. NUMA MANSON, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un certain nombre de faits expérimentaux ont permis de montrer qu'en accord avec la théorie des ondes de choc et de combustion <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> il existe dans les déflagrations une faible chute de pression. Par ailleurs il a été

<sup>(1)</sup> E. JOUGUET, *La Mécanique des explosifs*, Doin, 1917.

<sup>(2)</sup> V. VASILESCO, *Thèse*, Paris, 1941.

<sup>(3)</sup> N. MANSON, *Propagation des détonations et des déflagrations dans les mélanges gazeux*. O. N. E. R. A. et Inst. du Pétrole, Paris, 1947.

suggéré <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup> que les phénomènes de diffusion dans les gaz frais immédiatement en avant du front de combustion, jouent également un rôle important, sinon déterminant, dans le mécanisme de propagation.

Cherchant à rapprocher ces faits, nous avons été conduit à émettre l'hypothèse que la surpression  $\Delta p = p_1 - p_2$ , qui règne dans les gaz frais (indice 1) par rapport aux gaz brûlés (indice 2) est due à la projection (\*) dans les premiers d'une certaine proportion de centres actifs produits dans la zone de réaction. Dès l'inflammation du mélange, cette projection détermine la propagation à travers les gaz frais, d'un ébranlement (chasse préalable) dont quelques-uns des effets ont été précisés récemment <sup>(6)</sup>. Si, par un des procédés connus, on rend la célérité  $D_0$  de déflagration constante (flamme stationnaire), la quantité de centres projetés doit devenir elle aussi constante, de même que la chute de pression  $\Delta p$ .

G. Tanford et R. N. Pease <sup>(7)</sup> ayant récemment attiré l'attention sur l'existence d'une certaine corrélation entre la célérité  $D_0$  et la pression partielle de l'hydrogène atomique dans les gaz brûlés, il nous a paru plausible d'admettre que les centres actifs, qui sont à l'origine de la chute de pression  $\Delta p$ , sont les atomes d'hydrogène.

Les vitesses  $C_2$  et  $C_1$ , avec lesquelles ces atomes sont éjectés de la zone de réaction étant égales, les concentrations  $[H]_2$  et  $[H]_1$ , des atomes H de part et d'autre de cette zone doivent l'être également et, en conséquence, il existe entre les pressions partielles  $(p_H)_2$  et  $(p_H)_1$ , correspondantes, la relation (\*\*)

$$(1) \quad T_1 \cdot (p_H)_2 = T_2 \cdot (p_H)_1.$$

Or les atomes H qui ont été projetés dans les gaz frais, donnent lieu, par leur recombinaison, à une réaction exothermique, conduisant à la formation de molécules d'hydrogène dont la concentration  $[H_2]_1$  sera, à la température  $T_1$ , la moitié de celle  $[H]_1$  des atomes éjectés dans les gaz frais. La pression partielle  $(p_{H_2})_1$  de  $H_2$  est par conséquent telle que

$$(2) \quad 2 \cdot T_1 \cdot (p_{H_2})_1 = T_1 \cdot (p_H)_1$$

et la pression en (1) dépasse celle des gaz brûlés de

$$(3) \quad p_1 - p_2 = \Delta p = (p_{H_2})_1 = \frac{1}{2} \frac{T_1}{T_2} (p_H)_2.$$

(<sup>4</sup>) B. LEWIS et G. VON ELBE, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 283.

(<sup>5</sup>) J. ZELDOVITCH et N. SEMENOFF, *J. Exp. Theor. Phys. U. R. S. S.*, 10, 1940, p. 1116.

(\*) On pourrait assimiler ce phénomène à celui de la diffusion forcée.

(<sup>6</sup>) H. GUENOCHÉ, N. MANSON et G. MONNOT, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 163.

(<sup>7</sup>) *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 431.

(\*\*) La pression partielle  $(p_H)_2$  est celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique des gaz brûlés à la pression  $p_2$  et à la température  $T_2$ . Cette dernière peut être calculée par les méthodes connues [voir (<sup>3</sup>), (<sup>8</sup>), (<sup>10</sup>) et (<sup>11</sup>)].



TABLEAU.

Mélange.		$H_2 + 1/2 O_2$	$C_2H_2 + O_2$	$C_2H_2 + 5/2 O_2$	$CH_4 + 2 O_2$
$D_0$ m/sec	Calculée.....	9,3 <sup>(10)</sup> 9,8 <sup>(11)</sup>	5,8 <sup>(3)</sup> 6,4 <sup>(11)</sup>	3,8 <sup>(10)</sup> 5,7 <sup>(8)</sup>	4,4 <sup>(11)</sup>
	Observée....	{ 10,2-10,5 <sup>(2)</sup> 8,68 <sup>(12)</sup>	{ 5,5-10 <sup>(3)</sup> 3,5 <sup>(13)</sup>	{ 5,75 <sup>(13)</sup>	{ 3,3 <sup>(12)</sup>
Mélange.		$H_2 + 1/2 O_2 + 2 N_2$	$C_2H_2 + O_2 + 4 N_2$	$C_2H_2 + 5/2 O_2 + 10 N_2$	$CH_4 + 2 O_2 + 8 N_2$
$D_0$ m/sec	Calculée.....	1,98 <sup>(10)</sup>	0,85 <sup>(3)</sup>	1,15 <sup>(3)</sup>	0,9 <sup>(8)</sup>
	Observée....	{ 1,97-2,67 <sup>(2)</sup> 1,75 <sup>(12)</sup>	{ 0,8-0,9 <sup>(3)</sup> 0,55 <sup>(14)</sup>	{ 1,25 <sup>(14)</sup>	{ 0,45 <sup>(13)</sup> 0,6-1,0 <sup>(15)</sup>

Les références concernant  $D_0$  calculée indiquent l'origine des données utilisées dans les calculs.

Compte tenu de cette relation et de celles que fournit la théorie des ondes de choc et combustion <sup>(3)</sup>, nous avons calculé les célérités  $D_0$  des déflagrations lorsque  $p_2 = 1$  atmosphère.

Comme le montre le tableau où sont résumés quelques résultats de nos calculs, l'accord avec les observations faites sur des flammes stationnaires est particulièrement satisfaisant. Il l'est moins en ce qui concerne les célérités observées dans les tubes <sup>(9)</sup>, mais ceci s'interprète, d'une part par les effets de paroi et d'autre part par ceux de la turbulence provoquée par la chasse préalable.

On notera que la théorie proposée permet non seulement le calcul des célérités des déflagrations, mais qu'elle fournit aussi les éléments de l'interprétation quantitative de l'effet des composés hydrogénés sur les réactions chimiques dans les flammes.

ELECTROLYSE. — *Rôle de la constante capillaire et de la densité du courant dans l'électrolyse de l'eau.* Note <sup>(1)</sup> de M. VASILESCO KARPEN, présentée par M. Aimé Cotton.

Lorsqu'un gaz se dissout dans un liquide, à chaque pression  $p$  du gaz correspond une pression osmotique  $p_{osm}$  dans le liquide. Inversement, lorsque le gaz

<sup>(8)</sup> G. RIBAUD, *Chaleur et Industrie*, 18, 1937, p. 206; 19, 1938, p. 23.

<sup>(9)</sup> P. LAFFITTE, *La propagation des flammes dans les mélanges gazeux*, Hermann, 1939.

<sup>(10)</sup> R. ZAER, *Thèse*, Paris, 1934.

<sup>(11)</sup> P. MONTAGNE, *Thèse*, Paris, 1934.

<sup>(12)</sup> G. JAHN, *Der Zündvorgang in Gasgemischen*, Oldenbourg, Berlin, 1942.

<sup>(13)</sup> G. von ELBE et M. MENSTER, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 89.

<sup>(14)</sup> F. A. SMITH, *Chem. Rev.*, 21, 1937, p. 389.

<sup>(15)</sup> W. MASON et R. V. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 1227.

<sup>(1)</sup> Séance du 5 janvier 1948.

apparaît à l'intérieur d'un liquide, comme c'est le cas en électrolyse, sous une pression osmotique  $p_{\text{osm}}$ , les molécules du gaz tendent à former des bulles, à l'intérieur desquelles la pression du gaz est  $p$ .

Mais pour qu'une bulle puisse prendre naissance et croître, la pression  $p$  doit dépasser la pression hydrostatique  $p_h$  et la pression due à la tension superficielle à la surface de la bulle,  $\pi = 4\gamma/d$  ( $\gamma$  constante capillaire de l'électrolyte,  $d$  diamètre initial de la bulle), donc

$$(1) \quad p > p_h + \frac{4\gamma}{d}.$$

Dans l'électrolyse de l'eau, à chaque densité  $\eta$  du courant à la surface de chaque électrode, correspond près de cette surface, quand le régime est établi, une pression osmotique  $p_{\text{osm}}$  bien déterminée, et l'électrolyse ne devient apparente, c'est-à-dire les bulles de gaz ne peuvent se former que si la pression  $p$ , correspondant à  $p_{\text{osm}}$ , donc à la densité de courant  $\eta$ , atteint la valeur minimum déterminée par la relation (1).

Il résulte de l'analyse précédente que, *dans l'électrolyse de l'eau, le commencement du dégagement visible du gaz est déterminé par la densité du courant, pour une même constante capillaire de l'électrolyte, et ne dépend pas de la nature de l'électrode, si celle-ci n'est pas attaquée par le gaz.*

Si une partie des molécules du gaz attaquant l'électrode, il faudrait naturellement une plus grande densité de courant, pour obtenir la même pression osmotique, donc l'électrolyse visible.

L'expérience confirme ces conséquences de la théorie. Deux voltamètres dont l'électrolyte est le même (eau alcalinisée à 5 % d'hydroxyde de potassium), sont placés en série avec un mégohm, sur une différence de potentiel  $V$ , que l'on augmente graduellement jusqu'à l'apparition des bulles de gaz. Les électrodes ont les mêmes dimensions, ce sont des feuilles minces de 20-20<sup>mm</sup><sup>2</sup>, en platine platiné noir pour l'un des voltamètres, en or pour l'autre voltamètre.

Pour chaque valeur de  $V$ , le courant se maintient automatiquement constant à cause de la grande résistance en série avec les voltamètres. Quand le courant arrive à 0,45 mA, donc à une densité  $\eta = 0,45/2 \times 4 = 0,058$  milli-ampère par centimètre carré d'électrode, les premières bulles d'oxygène apparaissent aux anodes des deux voltamètres, généralement au bout d'une dizaine de minutes pour les électrodes en or, le retard étant plus grand pour les électrodes en platine platiné.

À l'apparition des bulles, la tension aux électrodes en or est de 1,4 volt, et aux électrodes en platine platiné, de 0,9 volt.

L'hydrogène n'apparaît aux cathodes que lorsque la densité de courant atteint 0,21 mA par centimètre carré.

L'explication de cette différence entre les densités du courant nécessaires à l'apparition de l'hydrogène et de l'oxygène pourrait être la suivante :



Pour un même courant, la pression  $p_{\text{osm}}$  et la pression correspondante  $p$  diminuent lorsque le coefficient de diffusion du gaz et sa solubilité augmentent, et ces mêmes pressions croissent avec le nombre de molécules du gaz apparaissant à l'électrode. Il est donc probable que l'effet de la plus grande diffusion de l'hydrogène l'emporte sur l'effet contraire de sa moindre solubilité et du plus grand nombre de molécules apparaissant à la cathode.

Avec des électrodes en cuivre ou en nickel, l'hydrogène apparaît à la cathode à partir de la même densité de courant que pour la cathode en or. Mais l'anode est attaquée par l'oxygène et ce gaz ne se dégage que pour des densités de courant bien plus élevées.

*Valeurs possibles de  $d$  et de  $p$ .* — La formule ci-dessus de la pression  $\pi$  due à la tension superficielle ne peut naturellement être appliquée qu'à partir d'un diamètre  $d$  de la bulle gazeuse, suffisamment grand par rapport aux dimensions des molécules de l'électrolyte; si l'on prend pour ce diamètre la valeur d'une dizaine de diamètres moléculaires, soit environ  $10^{-6}$  cm, on obtient pour la pression, en négligeant  $p_h$ ,

$$p = \frac{4 \times 70}{10^{-6}} \cdot 10^{-6} = 280^{\text{atm.}}$$

Cette valeur de  $p$  représente l'ordre de grandeur de la pression que devraient avoir les gaz d'une pile à oxygène-hydrogène et à électrodes en or pour donner une force électromotrice de 1,4 volt.

**ÉLECTRONIQUE.** — *Cellule photoélectrique à cathode chaude.* Note <sup>(1)</sup> de MM. **JEAN DEBIESSE** et **ROBERT CHAMPEIX**, présentée par M. Camille Gutton.

Un effet photoélectrique sur des filaments recouverts d'oxydes de Ba et Sr a été observé par Th. W. Case <sup>(2)</sup> dès 1921.

Nous avons signalé <sup>(3)</sup> qu'une diode possédant une cathode à oxydes de Ba et de Sr constitue une cellule photoélectrique intéressante sensible à la lumière *blanche* d'une lampe type demi-watt.

Cette cellule utilisée avec une tension anodique convenable a été étudiée en insérant dans le circuit anodique :

Soit une résistance de quelques mégohms (avec voltmètre électronique aux bornes). Montage A.

Soit un microampèremètre. Montage B.

La *sensibilité* de la cellule au flux lumineux se traduit soit par des millivolts, soit par des microampères.

<sup>(1)</sup> Séance du 5 janvier 1948.

<sup>(2)</sup> *Phys. Rev.*, 2-17, 1921, p. 398; 2-18, 1921, p. 413.

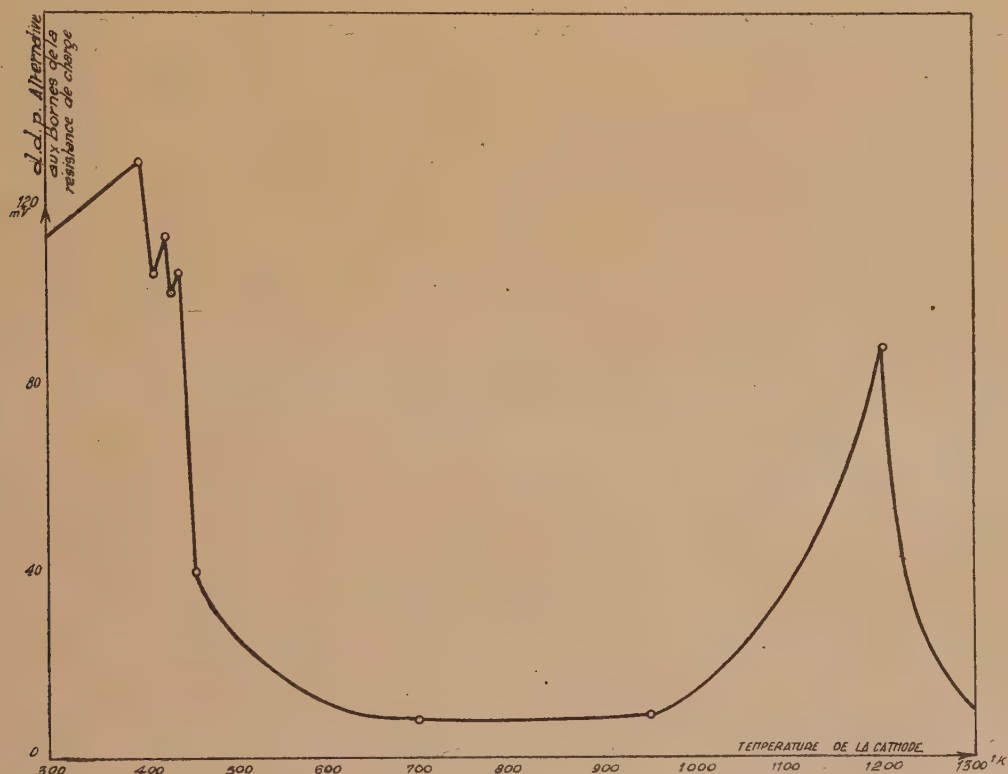
<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 404-405.

## I. RÉSULTATS.

		Cathode		Observations.
		froide (300°K).	chaude (900°K).	
Flux lumineux de 1 lumen	<i>Périodique</i>			La sensibilité décroît de 50 % si la fréquence croît jusqu'à 1000.
	(fréquence 150)			
	Montage A	50 mV	quelques millivolts	
	<i>Permanent</i>			
	Montage B	quelques microampères	200 $\mu$ A	

La cellule présente un seuil photoélectrique situé entre 5700 et 5900 Å. L'effet serait donc dû au baryum (<sup>4</sup>).

La sensibilité semble liée à l'état d'activation de la cathode (<sup>5</sup>) : l'activation diminue la sensibilité de 30 à 60 %, dans le cas d'un flux lumineux périodique, mais elle la triple dans le cas d'un flux lumineux permanent avec cathode chaude.



L'accroissement progressif de la température de la cathode donne : sous l'action d'un flux lumineux permanent, une sensibilité variable qui passe par

(<sup>4</sup>) REIMANN, *Thermionic Emission*, 1934.

(<sup>5</sup>) La cathode est activée par chauffage à 1400°K. pendant 15 minutes, avec un débit électronique de 50 mA/cm<sup>2</sup>.



un maximum; sous l'action d'un flux périodique, une sensibilité variable présentant plusieurs maxima (courbe 1).

L'accroissement progressif de la tension anodique entraîne aussi une variation de la sensibilité photoélectrique qui passe par un maximum.

Ces résultats semblent permettre de différencier nettement les électrons d'origine photoélectrique de ceux d'origine thermique. De plus, dans le cas de nos cellules les photoélectrons doivent avoir deux origines différentes correspondant l'une à une émission rapide, l'autre à une émission lente.

II. ESSAI D'INTERPRÉTATION. — Les atomes de Ba seraient responsables du double effet photoélectrique.

*En cathode froide*, seuls réagiraient ceux de la couche superficielle de Ba<sup>(6)</sup>. Mécanisme rapide (10<sup>-8</sup> sec. au maximum). L'activation ioniserait le Ba, d'où une diminution de la sensibilité.

*En cathode chaude*, l'effet rapide serait réduit par l'ionisation et la volatilisatation des atomes de Ba, mais il y aurait accumulation d'atomes de Ba neufs dus à une réduction du BaO. Mécanisme lent (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> sec.). L'activation exalterait ce dernier effet en *formant* la couche d'oxydes.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la propagation de la lumière dans un milieu dispersif*. Note<sup>(1)</sup> de M. MAURICE LÉVY, présentée par M. Jean Cabannes.

La théorie moléculaire de la propagation de la lumière dans un milieu dispersif, isotrope et non absorbant comporte en premier lieu le calcul du champ efficace  $\vec{E}'$ , c'est-à-dire du champ agissant sur une molécule, compte tenu de l'action de toutes les autres. L'équation générale du problème, qui s'écrit

$$(1) \quad \vec{E}'(r, t) = \vec{E}_0(r, t) + \text{rot rot} \int_{\Omega} N \alpha \frac{\vec{E}'\left(r', t - \frac{R}{c}\right)}{R} d\Omega(r')$$

( $\vec{E}_0$  est le champ de l'onde incidente,  $\alpha$  la polarisabilité d'une molécule,  $N$  le nombre de molécules par centimètre cube,  $R = |r - r'|$ ), est une équation intégrale à noyau singulier, ce qui complique beaucoup la résolution,

La première théorie moléculaire du champ efficace est due à Oseen<sup>(2)</sup> qui, sans entreprendre la résolution de l'équation (1), suppose que  $\vec{E}'$  est le champ d'une onde plane de vitesse différente de celle de l'onde incidente.

(6) F. A. VICK, *Nature*, **160**, 4073, 1927, p. 725-726.

(1) Séance du 12 janvier 1948.

(2) *Ann. der Phys.*, **48**, 1915, p. 15.

Lundblad <sup>(3)</sup>, s'efforçant de résoudre l'équation (1) par la méthode d'approximations successives de Neumann-Liouville, réussit à montrer que  $\vec{E}'$  est le champ d'une onde plane, dont l'indice de propagation est donné par la formule de Lorentz et Lorenz. Ces théories se heurtent malheureusement à des difficultés de convergence sur la surface extérieure du milieu, qui sont dues à ce que la méthode de Neumann-Liouville ne peut être appliquée à l'équation (1), en raison des singularités du noyau.

Une solution rigoureuse du problème doit tendre à introduire dans ce noyau un facteur qui en assure la convergence sur la surface. C'est ainsi que Ewald <sup>(4)</sup> multiplie l'expression sous le signe somme par le facteur  $e^{-kR}$ ,  $k$  étant un nombre positif. Cette hypothèse, justifiée à première vue par le fait qu'aucun milieu n'est absolument transparent, n'est qu'un artifice peu satisfaisant, car un examen des termes non convergents montre que leur disparition ne pourrait être obtenue que pour un milieu opaque. Si, de plus, on introduit le facteur d'absorption simultanément dans l'onde incidente et dans l'onde sphérique induite, les difficultés de convergence réapparaissent.

Nous avons repris les calculs précédents par une méthode différente, en explicitant le terme en  $\text{rot rot}$  qui figure dans le second membre de (1). Ceci nous a permis : *a.* d'étudier de façon précise les termes non convergents qui, dans les travaux précédents, sont négligés sans être explicités; *b.* d'éliminer ces termes en tenant compte de la diffusion des ondes sphériques induites par l'onde incidente, ce qui a pour effet de régulariser le noyau de l'équation (1); *c.* de démontrer la « loi d'extinction » de Oseen en résolvant cette équation par la méthode de Neumann-Liouville. Nous obtenons ainsi une solution rigoureuse du problème du champ efficace qui conduit à des calculs très complexes dont nous ne donnerons ici qu'un aperçu, en nous bornant au cas le plus simple.

Si l'on se borne au cas d'un milieu limité par un plan indéfini sur lequel l'onde incidente tombe normalement, il est possible de transformer l'équation (1) en une équation intégrale à une seule variable en calculant la contribution au champ efficace, au point considéré M, des molécules contenues dans une tranche infiniment mince parallèle à la surface limite.

En posant  $\vec{E}'(z) = \vec{A}(z)e^{2\pi i \nu / c}$  (où  $z$  est une coordonnée correspondant à la direction de propagation, comptée à partir de la surface limite) on obtient l'équation

$$(2) \quad \vec{A}(z) = \vec{E}_0(z) - 2\pi\eta N\alpha \int_0^{+\infty} \vec{A}(\zeta) e^{-\eta|\zeta-z|} d\zeta \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{2\pi i \nu}{c},$$

dont le noyau n'est pas absolument convergent. Cette équation n'est qu'approchée, car il faudrait retirer du milieu une petite sphère entourant le point M,

<sup>(3)</sup> Thèse, Upsal, 1920 (*Ann. der Phys.*, 57, 1918, p. 183).

<sup>(4)</sup> *Ann. der Phys.*, 49, 1916, p. 1 et 117.



mais elle suffit pour l'étude de la convergence sur la surface extérieure. Signalons d'ailleurs que l'équation (2) est rigoureusement valable hors du milieu ( $z < 0$ ), pour l'étude de l'onde réfléchie.

L'application de la méthode Neumann-Liouville aux équations (1) et (2) revient à calculer, en première approximation, le rayonnement secondaire induit par l'onde incidente et à l'ajouter au rayonnement primaire. La deuxième approximation a pour effet d'ajouter à ces deux termes le rayonnement tertiaire produit par diffusion du rayonnement secondaire, etc. Cette façon de procéder ne respecte pas le principe de conservation de l'énergie, car il faut tenir compte, en additionnant les contributions des ondes sphériques successives, de l'amortissement par diffusion de celles-ci. Nous calculerons cet amortissement dans une Note ultérieure. Pour des distances supérieures à la longueur d'onde (qui seules nous intéressent ici), le facteur introduit est de la forme

$$f(R, \theta) = e^{-kR + \frac{\chi}{ig^2\theta}},$$

où  $k$  est le coefficient d'amortissement d'une onde plane,  $\theta$  l'angle du rayon vecteur et du champ  $\vec{E}_0$ , et  $\chi$  un coefficient peu différent de  $(4/9)[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$ . L'introduction de cet amortissement a pour effet de transformer l'équation (2) en la suivante

$$(4) \quad \vec{A}(z) = \vec{E}_0(z) - 2\pi\eta N\alpha \int_0^{+\infty} \vec{A}(\zeta) K[\eta|\zeta - z|] d\zeta,$$

avec

$$(5) \quad \int_0^{+\infty} e^{-\eta\zeta} K[\eta|\zeta - z|] d\zeta \approx \left(z + \frac{1}{2\eta}\right) (1 - \chi\eta) e^{-\eta z}.$$

On peut éliminer de la même façon les difficultés de convergence rencontrées par la méthode de Oseen, à condition d'utiliser une expression de l'amortissement différente de (3). Dans la méthode d'approximations successives, il n'est nécessaire de calculer pour chaque approximation que l'*amortissement partiel* de l'onde sphérique correspondante. Dans la méthode d'Oseen, qui ne fait intervenir qu'une seule onde sphérique centrée sur chaque molécule, il faut au contraire utiliser l'*amortissement global* de celle-ci.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de l'acide chlorhydrique gazeux dans la région de Schumann.* Note (1) de MM. JACQUES ROMAND et BORIS VODAR, présentée par M. Jean Cabannes.

Au cours de recherches sur le spectre d'absorption de l'acide chlorhydrique dans l'ultraviolet ordinaire, l'un de nous avait utilisé les résultats expé-

(1) Séance du 12 janvier 1948.

mentaux afin de déterminer la courbe d'énergie potentielle de l'état excité de  $\text{Cl H}$  <sup>(2)</sup>. Pour pousser plus loin ces calculs, il était extrêmement important de connaître une plus grande portion de la courbe, et en particulier la position du maximum d'absorption. En l'absence de données sûres relatives à  $\text{Cl H}$  dans l'ultraviolet de Schumann, nous avons entrepris le présent travail.

L'appareil que nous avons construit est un des premiers permettant de faire de la spectrophotométrie dans le vide. Il comprend un spectrographe à réseau normal ( $R = 1^{\text{m}}$ ,  $h = 1/570$  mm) donnant une dispersion de  $18\text{\AA}$  par millimètre sur la plaque, devant la fente duquel se trouve une série de trois chambres métalliques. La chambre centrale contient l'absorbant et les deux autres des lentilles de fluorure de lithium destinées à réaliser le montage en lumière convergente. On fait le vide dans tout l'appareil,

A l'extrémité se trouve la source qui, dans ces expériences, était soit une décharge condensée dans un capillaire <sup>(3)</sup>, soit une lampe du type Chalonge qu'un jeu de robinets nous permettait de remplir avec divers gaz. Nous utilisons ainsi le spectre de bandes de l'oxyde de carbone, d'une part, et le spectre moléculaire de l'hydrogène dans cette région, d'autre part. Nous avons vérifié directement que la stabilité de la lampe était suffisante, compte tenu de la faiblesse des temps de pose qui nous étaient nécessaires (1 minute). Les cuves sont en pyrex ( $5^{\text{mm}}$  et  $10^{\text{mm}}$ ) avec des fenêtres de fluorine. Pour éliminer une erreur causée par la dissociation de  $\text{HCl}$  sous l'influence du rayonnement ultraviolet de très courte longueur d'onde, nous avons fait circuler le gaz au moyen d'un système de robinets à pointeau entièrement en verre (robinets Bodenstein). D'ailleurs une comparaison directe nous a montré que les effets de cette dissociation étaient peu sensibles.

Le flux lumineux était réduit à l'aide d'une série de grilles étalonnées montées sur un disque dont la rotation est commandée de l'extérieur. Ce dispositif qui ne paraît pas avoir été utilisé jusqu'ici dans l'ultraviolet à vide <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, nous semble particulièrement recommandable dans la région de Schumann.

L'acide chlorhydrique a été préparé et distillé en suivant la technique indiquée par l'un de nous <sup>(2)</sup>. Les pressions utilisées variaient de 10 à  $750^{\text{mm}}$  de mercure; ainsi nous avons pu étudier l'absorption dans l'intervalle 2068-1350  $\text{\AA}$ . Nous étions limités du côté des courtes longueurs d'onde par notre

---

<sup>(2)</sup> B. VODAR, *Thèse*, Paris, 1944.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 574-576.

<sup>(4)</sup> J. R. PLATT et H. B. KLEVENS, *Rev. of Modern Physics*, 16, 1944, p. 184.

<sup>(5)</sup> R. LADENBURG et C. C. VAN VOORHIS, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 315.

<sup>(6)</sup> J. R. PLATT, H. E. CLARK, A. A. COHEN et P. A. CALDWELL, *Rev. of Sci. Instrum.*, 14, 1943, p. 85.

<sup>(7)</sup> G. R. HARRISON et P. A. LEIGHTON, *J. Opt. Soc. Amer.*, 20, 1930, p. 313.



appareil (absorption par 7<sup>mm</sup> au total de fluorure de lithium). Nous avons vérifié directement que l'absorption spécifique de HCl ne dépend pas de la pression.

La figure 1 représente la courbe de variation du coefficient d'absorption normal  $K_N = K(1 + \alpha t)(760/H)$ , où  $K = (1/d) \log_{10}(I_0/I)$  ( $d$  en cm) en fonction de  $\lambda$ , et la figure 2, celle de  $\log_{10} K_N$  en fonction de  $\nu$ , la portion de la courbe

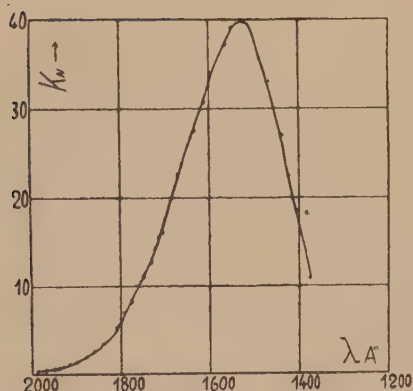


Fig. 1.

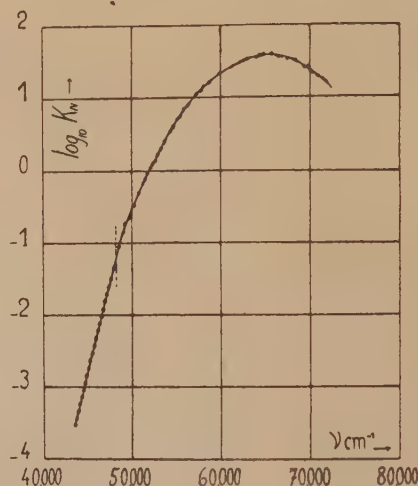


Fig. 2.

comprise entre 43000 et 48000  $\text{cm}^{-1}$  ayant été obtenue par l'un d'entre nous au cours de travaux antérieurs (<sup>2</sup>). On voit que le raccordement des deux courbes est satisfaisant. Le maximum de la bande se situe au voisinage de 1535 Å (65100  $\text{cm}^{-1}$ ), la valeur de  $K_N$  passant de 0,085 pour 2068 Å à 40 pour ce maximum.

Ces résultats sont en contradiction formelle avec ceux obtenus par S. W. Leifson (<sup>8</sup>). Le gaz employé par cet auteur devait être impur, car il indique qu'il devient opaque à 2350 Å (76<sup>cm</sup> de pression et 1<sup>cm</sup>,5 d'épaisseur), alors que nous trouvons une densité optique de 0,40 pour 2068 Å (75<sup>cm</sup> de pression et 5<sup>cm</sup> d'épaisseur). Les bandes qu'il signale sont probablement dues à l'impureté qui cause l'absorption à 2350 Å, la quantité de gaz chlorhydrique étant insuffisante pour provoquer une absorption notable.

L'interprétation de ces résultats sera donnée prochainement.

(<sup>8</sup>) *Astrophysical J.*, 63, 1926, p. 85.

EFFET RAMAN. — *Spectres Raman de poudres cristallines jaunes : dérivés disubstitués du nitrobenzène*. Note de M<sup>lle</sup> MONIQUE HARRAND, présentée par M. Jean Cabannes.

Sur notre montage pour l'analyse spectrale des poudres<sup>(1)</sup>, nous avons étudié une série de dérivés cristallisés du benzène plus ou moins colorés en jaune, portant tous au moins un radical chromophore NO<sub>2</sub>. Le tableau suivant donne les fréquences Raman observées pour chacun de ces corps. A la suite de la fréquence est indiquée entre parenthèse l'intensité de la raie. Ces intensités, sans être rigoureuses, ont été cependant mesurées avec une assez bonne approximation au microphotomètre. Pour comparer entre eux les différents spectres, nous avons rapporté ces intensités à celle de la raie forte 1560-1590 cm<sup>-1</sup>, due aux doubles liaisons conjuguées du noyau benzénique, à laquelle nous avons attribué l'intensité 5, cette intensité étant supposée indépendante de la nature et de la position des radicaux.

*Dichloronitrobenzène-1.2.4.* — 670 (1/2), 868 (2), 1052 (2), 1086 (2), 1140 (8), 1247 (?), 1261 (?), 1292 (?), 1311 (?), 1342 (18), 1362 (3), 1461 (1), 1526 (2), 1565 (5), 1580 (2).

*Dichloronitrobenzène-1.2.5.* — 661 (?), 773 (2), 986 (1), 1053 (2), 1082 (1), 1103 (1), 1139 (4), 1160 (3), 1253 (1), 1296 (3), 1323 (1/2), 1355 (16), 1388 (3), 1461 (1, 1), 1505 (1), 1530 (2), 1565 (5), 1587 (1).

*Dichloronitrobenzène-1.3.4.* — 679 (2), 776 (1), 887 (1/2), 999 (?), 1037 (1), 1095 (1/2), 1104 (1), 1154 (4), 1199 (1/2), 1250 (1), 1296 (3), 1354 (16), 1412 (?), 1462 (1/2), 1476 (1/2), 1518 (1), 1576 (5), 1597 (1/2).

*Dibromonitrobenzène-1.2.4.* — 858 (1), 1033 (1/2), 1093 (2), 1135 (3), 1279 (1), 1339 (12), 1360 (3), 1402 (1/2), 1457 (1/2), 1506 (1/2), 1518 (1/2), 1562 (5), 1576 (1).

*Dibromonitrobenzène-1.2.5.* — 652 (2), 747 (3), 1033 (4), 1086 (2), 1123 (4), 1157 (4), 1243 (1), 1290 (3), 1331 (?), 1349 (24), 1379 (2), 1455 (?), 1484 (?), 1542 (2), 1562 (5), 1575 (?).

*Dibromonitrobenzène-1.2.6.* — 1168 (6), 1366 (14), 1534 (5), 1565 (5).

*Dibromonitrobenzène-1.3.4.* — 662 (1/2), 754 (1/2), 874 (1/2), 1017-26 (1/2), 1067 (1/2), 1124-35 (3, 1), 1245 (1), 1285 (2), 1343 (10), 1374 (2), 1416 (1/2), 1510 (1/2), 1523 (1/2), 1565 (5), 1595 (1).

*Dibromonitrobenzène-1.3.5.* — 990 (4), 1138 (2), 1278 (3), 1306 (?), 1334 (23), 1393 (?), 1565 (5).

*Dinitrichlorobenzène-1.2.4.* — 645 (?), 848 (2), 1070 (2), 1107 (1), 1162 (6), 1260 (1), 1300 (2), 1346 (3), 1363 (16), 1420 (1), 1478 (2), 1533-42 (2, 1), 1578 (?), 1592 (5).

(1) J. CABANNES, R. LENNUIER et M<sup>lle</sup> M. HARRAND, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 301.

(2) M<sup>lle</sup> HARRAND et R. LENNUIER, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 356.



*Dinitrichlorobenzène-1.3.4.* — 666 (1), 841 (2), 1050 (2), 1104 (1), 1160 (3), 1255 (1), 1301 (3), 1358 (15), 1396 (1), 1472 (1/2), 1494 (1/2), 1538-50 (2, 1), 1593 (5), 1628 (?).

*Dinitrichlorobenzène-1.3.5.* — 998 (4), 1179 (5), 1344 (?), 1356 (24), 1370 (?), 1421 (3?), 1542 (?), 1558 (5).

*Dinitrichlorobenzène-1.5.6.* — 1063 (6), 1171 (4), 1291 (4), 1346 (14), 1376 (6), 1534 (3?), 1582 (5).

*Dinitrobromobenzène-1.3.4.* — 840 (1), 1039 (2), 1115 (5), 1356 (16), 1592 (5).

*Dinitroiodobenzène-1.3.4.* — 1157 (2), 1255 (2), 1293 (3), 1352 (13), 1393 (2), 1544 (2), 1585 (5), 1596 (?).

*Nitriodochlorobenzène-1.2.3.* — 1151 (3), 1374 (21), 1526 (4), 1564 (5).

Ces spectres sont tous analogues sans être identiques et, parfois dédoublées ou légèrement déplacées, presque toutes les raies se retrouvent d'un spectre à l'autre. La raie  $1350\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration symétrique de valence du radical  $\text{NO}_2$  (car elle existe dans tous les nitrites et dérivés nitrés), est particulièrement intense du fait que la raie excitatrice se trouve très près de la bande d'absorption correspondante (<sup>2</sup>). La fréquence de cette raie varie très peu avec la nature ou la position des radicaux substitués; à part trois exceptions, elle ne s'écarte pas à plus de  $10\text{ cm}^{-1}$  de la valeur de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence diminue bien un peu lorsqu'on remplace Cl par Br et par I dans les halogéno-dinitrobenzène 1.3.4 sans que le poids du radical suffise à expliquer ces déplacements dans les autres cas.

L'intensité de cette raie, toujours très grande, varie entre 10 et 24, avec deux valeurs moyennes 15 et 22. Nous avons cherché à relier cette intensité à la position de la bande d'absorption par rapport à la raie excitatrice. A cet effet nous avons construit les courbes d'absorption de toutes nos poudres; la lumière absorbée est étudiée par réflexion et nous avons vérifié que l'état cristallin de la substance était sans effet sensible sur l'absorption. L'absorption s'étend loin dans le visible et, dans une même famille, les courbes ne se ressemblent pas toujours.

L'étude de ces courbes n'a pas éclairci le problème de l'intensité de la raie de  $\text{NO}_2$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$ , aucune correspondance simple n'apparaissant entre les variations de l'absorption et la variation d'intensité de la raie  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

Certaines autres raies se suivent bien d'un corps à l'autre et sont dues soit au radical  $\text{NO}_2$  (vers  $1520\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ ), soit au noyau benzénique. La dernière raie forte à  $1560\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  qui nous a servi à la comparaison des intensités est due aux doubles liaisons du noyau (vibration  $E_g^+$ ); elle se déplace assez peu. De plus, dans les dibromonitrobenzène-1.3.5 et dinitrochlorobenzène-1.3.5 il apparaît une raie forte à  $990\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  qui n'existe pas dans les autres dérivés. Cette fréquence de pulsation du noyau benzénique

(vibration  $A_{1g}$ ) existe dans les dérivés symétriques-1.3.5 (bien que le poids des radicaux varie) et dans les dérivés méta (1.3); elle disparaît dans les dérivés ortho ou para. Quand elle apparaît, cette raie est forte.

L'étude de cette série de dérivés du nitrobenzène illustre l'adaptation particulière de notre montage à l'examen des corps dont une bande d'absorption ultraviolette s'étend jusque vers le bleu.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'influence de l'ionisation sur la période de capture d'électrons.* Note de M<sup>me</sup> PIERRETTE BENOIST.

R. Daudel <sup>(1)</sup> et E. Segré <sup>(2)</sup> ont signalé, indépendamment et simultanément, la possibilité de modification de la période du phénomène de capture d'électrons périphériques par les noyaux sous l'influence de l'ionisation. Les premières expériences entreprises dans le but de mettre en évidence cet effet donnent une indication en faveur de son existence <sup>(3)</sup>.

Nous voulons préciser ici, du point de vue théorique, les conditions dans lesquelles l'effet devrait être le plus important.

I. *Transitions permises.* — Lors d'une transition permise, seuls les électrons  $s$  peuvent être capturés avec une probabilité appréciable.

Dans le cadre d'une théorie faite sur le modèle de la théorie de Fermi de l'émission  $\beta$ , la probabilité de capture par unité de temps d'un électron  $s$  de nombre quantique principal  $n$  est

$$(1) \quad P_n = k(W_0 + W_n)^2 g_{n0}^2 (Z_{\text{eff}} R);$$

$g_{n0}^2$  est le carré de la plus grande des parties radiales des fonctions de Dirac calculée pour l'état correspondant de l'électron capturé,  $W_n$  est l'énergie totale de l'électron <sup>(4)</sup>,  $W_0$  la différence de masse entre le noyau initial et le noyau final ( $W_0 > -W_1$ ),  $R$  le rayon nucléaire et  $Z_{\text{eff}}$  la charge nucléaire effective pour l'électron capturé.  $K$  est proportionnel à l'élément de matrice de la transition nucléaire et s'élimine dans cette étude.

La période de capture  $\tau$  est donnée par

$$(2) \quad \frac{1}{\tau} = P_1 + P_2 + \dots + P_n + \dots + P_{n+q}.$$

En supposant qu'on puisse obtenir une ionisation permanente qui retire tous les électrons de nombre quantique  $> n$ , la nouvelle période de capture  $\tau'$  est donnée par

$$(3) \quad \frac{1}{\tau'} = P_1 + P_2 + \dots + P_n.$$

<sup>(1)</sup> *Revue Scientifique*, n° 3266, fasc. 3, 1947, p. 162.

<sup>(2)</sup> *Phys. Review*, 71, 1947, p. 274.

<sup>(3)</sup> R. BOUCHEZ, P. et R. DAUDEL et R. MUXART, *Journal de Physique* (sous presse).

<sup>(4)</sup> Les unités sont données ici en unités relativistes.



Si l'on admet la règle de Slater pour la détermination des  $Z_{\text{eff}}$ , il faut remplacer  $P_n$  par  $P'_n > P_n$  si les électrons  $p$  de nombre quantique  $n$  sont aussi retirés et par  $P''_n < P_n$  s'il ne reste qu'un électron  $s$  sur la couche  $n$ .

Nous avons étudié la variation relative de période  $(\tau' - \tau)/\tau$  qui dépend du degré d'ionisation, de la charge nucléaire  $Z$  et de  $W_0$ .

$$(4) \quad \frac{\tau' - \tau}{\tau} = \frac{\frac{P_{n+1}}{P_1} + \frac{P_{n+2}}{P_1} + \dots + \frac{P_{n+g}}{P_1}}{1 + \frac{P_2}{P_1} + \frac{P_3}{P_1} + \dots + \frac{P_n}{P_1}}.$$

1° *Influence du degré d'ionisation.* —  $(\tau' - \tau)/\tau$  est de l'ordre de grandeur de  $P_{n+1}/P_1$ ; c'est une fonction rapidement décroissante de  $n$ .

2° *Influence de  $Z$ .* —  $(\tau' - \tau)/\tau$  est une fonction croissante de  $Z$ . Cependant, étant données les difficultés d'une ionisation profonde, il semble préférable de s'adresser à des noyaux légers.

Nous donnons ici les valeurs de  $[(\tau' - \tau)/\tau] \times 100$  pour différents  $Z$  et différents degrés d'ionisation (nous avons pris  $W_0 = 1$ ) :

	$n = 1.$	$n = 2.$	$n = 3.$	$n = 4.$	$n = 5.$
$Z = 4$ .....	1,82				
$Z = 36$ .....	10,50	1,19	0,02		
$Z = 86$ .....	14,48	2,77	0,47	0,02	0,003

3° *Influence de  $W_0$ .* —  $(\tau' - \tau)/\tau$  est une fonction décroissante de  $W_0$ , mais pour des valeurs de  $W_0$  suffisamment grandes ( $W_0 > 0$ ),  $W_0$  intervient par un facteur  $[(W_0 + W_n)/(W_0 + W_1)]^2$  très peu différent de 1 dans les rapports  $P_m/P_1$  et son influence est négligeable. Au contraire, pour des valeurs de  $W_0$  suffisamment voisines de la limite inférieure —  $W_1$ , les rapports  $P_m/P_1$  peuvent être aussi grands qu'on veut et  $(\tau' - \tau)/\tau$  est notablement plus grand.

Dans le cas d'un noyau dont la charge serait 54, on aurait les valeurs suivantes pour  $[(\tau' - \tau)/\tau] \times 100$  :

	$n = 1.$	$n = 2.$	$n = 3.$	$n = 4.$
$W_0 = 10$ .....	12,05	1,86	0,16	0,002
$W_0 = 1$ .....	12,43	1,92	0,17	0,0024
$W_0 = 0$ .....	12,92	2	0,19	0,0028
$W_0 = -0,9$ ....	156	31,6	2,96	0,038

Il importe de remarquer que la période de capture est inversement proportionnelle à  $W_0^2$  et que, par suite, pour les faibles valeurs de  $W_0$  le phénomène de capture est moins fréquent et la variation de période plus difficile à étudier expérimentalement (pour  $Z = 54$ ,  $W_0 = -0,9$ ,  $\tau \sim 10$  jours).

II. *Transitions interdites.* — Lors d'une transition interdite des électrons  $s$ , et aussi, suivant l'ordre d'interdiction de la transition, des électrons  $p$ ,  $d$ , ... peuvent être capturés. Nous avons étudié le rapport  $(\tau' - \tau)/\tau$  pour les transi-

tions interdites en utilisant les formules données par Marshak <sup>(5)</sup> lorsque l'interaction responsable de la transition a la forme *tenseur*.  $(\tau' - \tau)/\tau$  est encore une fonction décroissante de  $n$ , croissante de  $Z$ , et décroissante de  $W_0$ . Pour des valeurs de  $W_0$  suffisamment voisines de  $-W_1$ ,  $(\tau' - \tau)/\tau$  est d'autant plus grand que la transition est plus interdite, mais les mesures seront difficiles, à cause de la longueur des périodes correspondantes.

L'étude expérimentale de l'influence de l'ionisation sur la période de capture d'électrons est donc liée à la mise au point de méthodes donnant une ionisation permanente profonde, au moins jusqu'à la couche M. Le point de vue théorique montre que dans ces conditions cet effet pourrait être mis en évidence.

ATOMISTIQUE. — *Méthode de calcul de la répartition électronique dans le noyau pyridique et moment dipolaire*. Note <sup>(1)</sup> de M. JEAN PLOQUIN, présentée par M. Paul Pascal.

La répartition électronique dans une molécule peut être atteinte par la méthode *des orbitales moléculaires*. Pour étudier ainsi le noyau pyridique, Wheland et Pauling <sup>(2)</sup> ont été conduits à faire un certain nombre d'hypothèses :

Les solutions de l'équation séculaire pour le benzène sont connues; ils considèrent alors que le remplacement d'un CH benzénique par l'hétéroatome N se traduit seulement par une petite perturbation  $d_1$  caractéristique d'une affinité électronique de l'azote supérieure à celle du CH. En outre, pour tenir compte de l'induction sur les carbones voisins, il faut faire intervenir des perturbations  $d_2$  et  $d_6$  « beaucoup plus petites que  $d_1$  »; les intégrales  $H_{kk} = \int \psi_k^* H \psi_k d\tau$  pour les autres carbones ( $k \neq 1, 2$  ou  $6$ ) ne sont perturbées que d'une façon négligeable. Appliquant ensuite la théorie des perturbations du premier ordre, ils trouvent

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_N = C_1 = \left( 1 + \frac{43}{108} d_1 - \frac{17}{54} d_2 \right) e \\ C_\alpha = C_2 = C_6 = \left( 1 - \frac{17}{108} d_1 + \frac{22}{54} d_2 \right) e \\ C_\beta = C_3 = C_5 = \left( 1 + \frac{1}{108} d_1 - \frac{14}{54} d_2 \right) e \\ C_\gamma = C_4 = \left( 1 - \frac{11}{108} d_1 + \frac{1}{54} d_2 \right) e \end{array} \right. \quad \text{avec } \frac{1}{28} < \frac{d_2}{d_1} < \frac{1}{4} \quad (3).$$

<sup>(5)</sup> *Phys. Review*, 61, 1942, p. 431.

<sup>(1)</sup> Séance du 5 janvier 1948.

<sup>(2)</sup> *Journal of the American Chemical Society*, 6, 57, II, 1935, p. 2090.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 797.



En comparant les énergies de résonance calculées et expérimentales, ces auteurs adoptent  $d_1=2$ , puis admettent  $d_2/d_1=1/10$ . On peut alors calculer, soit par les formules (1), soit en résolvant l'équation séculaire pour  $d_1=2$  et  $d_2=0,2$  :

$$\begin{array}{llll} C_N = 1,73e & \text{ou} & 1,59e, & C_\beta = 1,03e & \text{ou} & 0,95e, \\ C_\alpha = 0,77e & \text{ou} & 0,83e, & C_\gamma = 0,80e & \text{ou} & 0,82e, \end{array}$$

ce qui montre que, pour ces valeurs, la méthode de calcul n'est pas très précise. Or, les coordonnées des centres positif et négatif, avec les notations indiquées<sup>(4)</sup>, sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_+ = X_- = 0, \\ qY_- = \left( \frac{7}{108} d_1 - \frac{35}{54} d_2 \right) 2ae, \\ qY_+ = \left( \frac{43}{108} d_1 - \frac{17}{54} d_2 \right) 2ae. \end{array} \right.$$

D'où le moment dipolaire

$$(3) \quad \mu = qY_- - qY_+ = 2ae \frac{d_1 + d_2}{3}.$$

Si l'on admet les valeurs retenues par Wheland et Pauling, on aura  $\mu=4,93D$ , ce qui est plus de deux fois la valeur expérimentale ( $\mu=2,23D$ ).

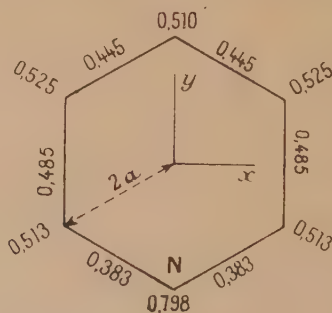
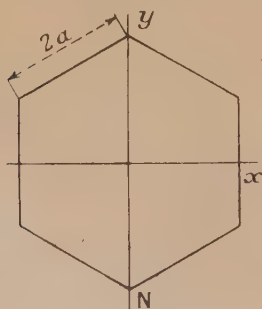
Mais on peut inversement utiliser la relation (3) simultanément avec les conditions (2) pour choisir au mieux  $d_1$  et  $d_2$ . On trouve alors

$$0,80 < d_1 < 0,96, \quad \text{et} \quad 0,03 < d_2 < 0,20,$$

avec les valeurs moyennes  $d_1=0,9$ ,  $d_2=0,1$ , qui conduisent à la répartition suivante avec une très bonne approximation<sup>(5)</sup> :

$$C_N = 1,327e \quad C_2 = 0,901e \quad C_3 = 0,982e \quad C_4 = 0,910e.$$

Cette façon de voir a l'avantage de donner une base expérimentale, plus



directement accessible, aux calculs; les valeurs de  $d_1$  et  $d_2$  sont d'ailleurs compatibles avec les considérations énergétiques des auteurs américains.

(4) On a pris pour distance interatomique la valeur moyenne  $1,39 \text{ \AA}$  ( $C-C=1,40$  et  $C-N=1,37$ ).

(5) Le calcul rigoureux ne modifie que la 3<sup>e</sup> décimale et seulement de quelques unités.

Plus récemment, R. Daudel <sup>(3)</sup> a essayé, après Swartholm <sup>(6)</sup>, de s'affranchir de l'hypothèse de la localisation des électrons  $\pi$  autour des noyaux. Il a obtenu pour la pyridine le diagramme ci-contre, qui permet de calculer le moment dipolaire. On trouve alors :  $\mu = 1,24$  D, valeur bien trop faible.

Inversement quand on admet  $\mu = 2,25$  D, on a  $2a = 2,5$  Å, au lieu de  $1,4$  Å. Ceci confirme que la méthode de Daudel donne trop d'importance aux *zones de liaisons*, à l'opposé de celle de Wheland et Pauling qui favorise les *zones de sommet*. Toutefois celle-ci a l'avantage de pouvoir être plus facilement reliée aux données expérimentales; mais les auteurs américains négligent l'induction sur  $C_4$  qui peut être du même ordre que  $d_2$ ,  $d_6$ ; enfin, si ces perturbations  $d_2$  et  $d_6$  sont petites par rapport à  $d_1$ , il faut pousser le calcul jusqu'au second ordre en  $d_1$  si l'on veut tenir compte des autres perturbations. Ces perfectionnements seront l'objet d'une prochaine Note.

PHOTOCHEMIE. — *Energies d'activation de l'azoture de sodium.*

Note <sup>(1)</sup> de M<sup>me</sup> SOLANGE LORMEAU présentée par M. Paul Pascal.

La détermination quantitative des phénomènes photogéniques faite en mesurant les accroissements des décharges des compteurs photoélectriques à cathode de CuI postule une relation linéaire entre le nombre des décharges et l'intensité du flux lumineux. Ainsi qu'on l'a montré à plusieurs reprises <sup>(2)</sup> ceci n'est réalisé que pour des variations d'intensité très faibles. Si l'on cherche à atteindre des données quantitatives pour des phénomènes qui correspondent à de fortes variations de l'intensité du rayonnement, on commet des erreurs d'autant plus grandes que la cellule est elle-même plus sensible. Il est donc intéressant d'utiliser une méthode permettant de corriger l'incurvation de la courbe de sensibilité. Nous avons signalé dans une précédente Note <sup>(3)</sup> qu'en interposant devant le compteur des écrans constitués par des grilles de cuivre noirci dont l'absorption a été soigneusement déterminée au préalable (éta-lonnage valable pour toutes les longueurs d'onde), on obtient effectivement des droites si l'on a soin d'employer des écrans d'absorption croissante quand l'intensité augmente, de façon que le nombre de décharges reste sensiblement constant.

Il nous a paru intéressant d'utiliser cette méthode pour redéterminer les énergies d'activation de la décomposition thermique de  $N_3Na$ . On sait <sup>(4)</sup> que

<sup>(6)</sup> *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 15 A, 1941, p. 13.

<sup>(1)</sup> Séance du 22 décembre 1947.

<sup>(2)</sup> J. ROULLEAU, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1191; J. MATTLER, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 171-173.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 865.

<sup>(4)</sup> R. AUDUBERT, *J. de Chim. Phys.*, 34, 1937, p. 405.



la variation de l'intensité du rayonnement  $I$  en fonction de la température obéit à la loi  $d(\log I)/dt = E/RT^2$ .

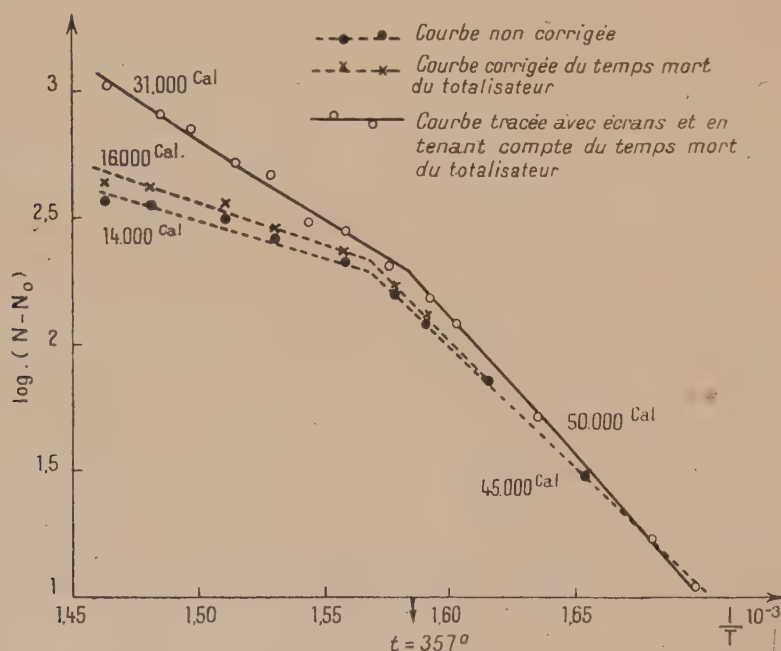
On déduit la valeur de  $E$ , énergie d'activation, en traçant la courbe  $\log I = f(1/T)$ . R. Audubert a trouvé pour l'azoture de Na deux portions de droites de pentes différentes, et les résultats trouvés avec des cellules à cette époque encore peu sensibles ont été 40 à 44 000<sup>cal</sup> pour la première pente, et 18 à 22 000<sup>cal</sup> pour la seconde (point de transition  $t = 365^\circ \pm 8$ ). En opérant avec une précision plus grande, J. Mattler<sup>(5)</sup>, qui a étudié la dissociation thermique de  $N_3Na$  dans l'air, puis dans l'azote, a trouvé 48 000<sup>cal</sup>  $\pm$  15 000<sup>cal</sup> et 24 500<sup>cal</sup>  $\pm$  900<sup>cal</sup> (point de transition  $t = 352^\circ \pm 6^\circ$ ).

Nous avons repris ces déterminations en tenant compte, d'une part, de la correction du temps mort du totalisateur mécanique des décharges<sup>(6)</sup>; d'autre part, de la correction de la courbe de sensibilité des cellules au moyen des écrans. Les résultats de 20 expériences ont donné

Pour la première pente, une énergie  $E_1 = 50\,000\text{ cal.} \pm 1\,300\text{ cal.}$

Pour la seconde, une énergie  $E_2 = 27\,600\text{ cal.} \pm 1\,600\text{ cal.}$

Température de transition :  $t = 362^\circ \pm 2^\circ$ .



Sur le graphique ci-dessus nous avons tracé, au cours de la même expérience, avec une cellule extrêmement sensible, la courbe non corrigée, la courbe corrigée en tenant compte du temps mort du totalisateur, et la courbe corrigée

(5) *J. de Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 277.

(6) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 171-173.

par les écrans, compte tenu du temps mort du totalisateur. Ces courbes mettent en évidence l'importante correction apportée par les écrans dans le cas de compteurs très sensibles.

Dans les expériences antérieures les accroissements des décharges étaient relativement faibles, aussi n'est-il pas étonnant que la correction apportée dans l'ensemble aux anciens résultats reste petite.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la structure et de la décomposition thermique des carbonates mixtes de strontium et de baryum.* Note <sup>(1)</sup> de MM. **RENÉ FAIVRE** et **GEORGES CHAUDRON**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X les carbonates de baryum et de strontium préparés par double décomposition, en solution aqueuse, du carbonate de sodium et de mélanges de chlorure de strontium et de chlorure de baryum. La précipitation à 100° donne, quelle que soit la teneur en baryum du précipité, *une phase unique qui possède la structure orthorhombique pseudo-hexagonale du carbonate de baryum et du carbonate de strontium* (type aragonite).

La figure 1 représente les variations des trois paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  définissant la

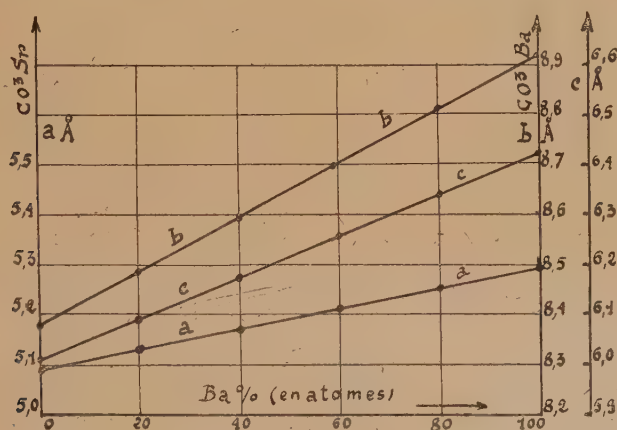


Fig. 1. — Variations des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  des cristaux mixtes  $\text{CO}_3\text{Sr}-\text{CO}_3\text{Ba}$  en fonction de leur teneur en baryum.

maille cristalline de cette phase en fonction de sa teneur en baryum. On voit que ces variations obéissent parfaitement à la loi de proportionnalité de Vegard. *Le carbonate de baryum et le carbonate de strontium sont donc miscibles en toutes proportions.*

Ces cristaux mixtes sont stables, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas par chauffage une transformation irréversible analogue à celle de l'aragonite en calcite <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Séance du 12 janvier 1948.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 73, et 222, 1946, p. 227-229.



Nous avons tracé des courbes de dissociation isotherme à  $800^{\circ}$  du carbonate de strontium pur et des cristaux mixtes et nous avons également examiné les produits de dissociation par diffraction des rayons X en rayonnement rigoureusement monochromatique. Ces expériences font apparaître les propriétés remarquables suivantes :

1° Les cristaux mixtes se dissocient globalement comme le ferait un simple mélange (voir *fig. 2*).

2° La cinétique de la décomposition est cependant totalement différente de celle d'un mélange, car on constate que la vitesse de dissociation croît à

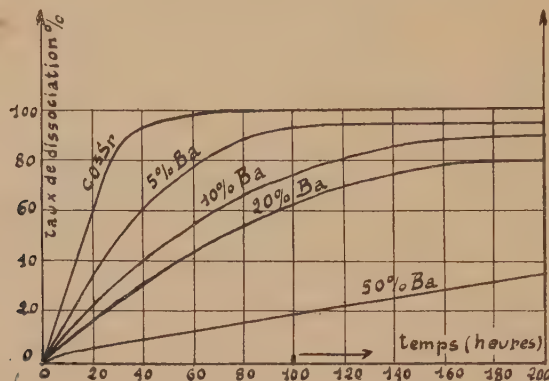


Fig. 2. — Isothermes  $800^{\circ}$  de dissociation de  $\text{CO}_3\text{Sr}$  et des cristaux mixtes  $\text{CO}_3\text{Sp-CO}_3\text{Ba}$  à l'air.

mesure que le cristal mixte est plus riche en carbonate de strontium (voir *fig. 2*).

3° La dissociation du carbonate de strontium à  $800^{\circ}$ , comme d'ailleurs celle des cristaux mixtes, conduit à un oxyde nouveau orthorhombique.

Il y a lieu de remarquer que ces résultats ne contredisent pas ceux qui ont été obtenus par Burgers <sup>(3)</sup> et Eisenstein <sup>(4)</sup> qui ont observé des oxydes mixtes cubiques de baryum et de strontium, mais qui ont effectué la dissociation sur des cathodes d'émission électronique portées à des températures beaucoup plus élevées ( $1200^{\circ}$ ).

Il est important d'indiquer que les rayons X mettent en évidence une transformation préliminaire du cristal mixte : les ions strontium, diffusant dans le réseau, viennent se concentrer en certains points pour former de gros cristaux de carbonate de strontium. C'est dans ce système à deux phases que se dissocie séparément le carbonate de strontium.

S. Fagueret <sup>(5)</sup> a montré que la dolomie se dissocie également comme un mélange de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  et de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ . Mais, dans ce cas, nous ne sommes jamais

<sup>(3)</sup> *Z. Phys.*, 80, 1933, p. 352.

<sup>(4)</sup> *Journ. of Applied Phys.*, 17, 1946, p. 434 et 654.

<sup>(5)</sup> Diplôme d'Études Supérieures n° 927, Paris, 1940.

parvenus à déceler la formation préliminaire de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ . On peut supposer qu'à la température relativement basse de décomposition de la dolomie, la vitesse de migration de l'ion magnésium serait plus faible que la vitesse de décomposition du carbonate de magnésium.

CHIMIE MINÉRALE. — *Fixation de molécules minérales par la bentonite.*

Note de MM. **FERNAND KAYSER** et **JEAN-MICHEL BLOCH**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le phénomène d'échange des bases, présenté par la montmorillonite et par les bentonites qui contiennent ce silicate d'aluminium hydraté, est connu depuis longtemps. On a pu, par échange, fixer sur la bentonite non seulement des cations simples, mais aussi le cation de sels de bleu de méthylène, de  $\beta$  naphtylamine, etc. <sup>(1)</sup>. La fixation de protides en milieu acide a été également obtenue <sup>(2)</sup>. Enfin Mac Ewans <sup>(3)</sup> signale la fixation par la bentonite de molécules de propanol, d'acétonitrile et de nitrométhane. Nous ne croyons pas que la fixation, par la bentonite, de molécules minérales ait été encore rapportée. Nous avons pensé que des molécules minérales dont la structure était covalente à un degré plus ou moins élevé seraient susceptibles de se fixer sur la bentonite. Nous n'avons pu en effet mettre en évidence la fixation de molécules minérales non covalentes, solubles ou insolubles, telles que les chlorure ou carbonate de zinc, le sulfure de plomb ou l'iodure de potassium. Aussi nous sommes-nous adressés d'abord aux halogénures d'argent, car d'après Pauling <sup>(4)</sup>, les pourcentages de liaisons de covalence des chlorure, bromure et iodure d'argent cristallisés sont respectivement de 24, 26 et 46 % : nos résultats expérimentaux prouvent que la fixation de molécules homopolaires minérales sur la bentonite est possible, mais seulement lorsque ces molécules prennent naissance dans le milieu réactionnel. Dans ces conditions, le cation fixé n'est plus échangeable et il est dissimulé à ses réactifs habituels.

Nous avons employé, dans nos expériences, de la terre de Taourirt. Les particules d'argile sont calibrées à l'aide d'une supercentrifugeuse (environ  $0^{\mu},1$  de diamètre équivalent), débarrassées des matières humiques par le perhydrol, puis électrodialysées. La bentonite ainsi obtenue ne fixe pas le chlorure d'argent préformé même après une longue agitation. Mais on obtient

---

<sup>(1)</sup> J.-E. GIESEKING, *Soil Sci.*, **47**, 1939, p. 1.

<sup>(2)</sup> L.-E. ENSMINGER et GIESEKING, *Soil Sci.*, **51**, 1940, p. 125.

<sup>(3)</sup> *Nature*, London, **160**, 1947, p. 511 (Compte rendu sommaire du Congrès de Rhéologie d'Exeter du 10 mai 1947).

<sup>(4)</sup> *The nature of the chemical bond*, New-York, 1944, 2<sup>e</sup> édition.



au contraire la fixation de cette molécule lorsqu'on opère de la façon suivante : la bentonite pure, neutralisée par le cation sodium, est agitée avec une solution aqueuse de nitrate d'argent. On obtient ainsi une bentonite argentique qui, comme il fallait s'y attendre, échange facilement son argent, contre l'ion potassium par exemple, jusqu'à concurrence de 95 %. Les traces d'argent restantes sont solubles dans l'acide nitrique. La bentonite argentique est alors traitée par une solution de chlorure de sodium. Même après lavages et séchage, on obtient un produit prenant lentement une teinte violette sous l'action de la lumière, phénomène qui s'accompagne d'un léger dégagement de chlore. L'argent fixé n'est plus déplaçable par le nitrate de potassium et ne peut être extrait par l'acide nitrique à froid. Il n'est pas soluble non plus dans l'ammoniaque ou dans l'hyposulfite de sodium, solvants du chlorure d'argent. Pour solubiliser l'argent, on est obligé de détruire la structure du silicate par des actions énergiques.

La bentonite que nous avons ainsi traitée par actions successives des ions argent et chlore a fixé 74 milliéquivalents d'argent et 69 milliéquivalents de chlore pour 100<sup>g</sup>.

On a pu également préparer une bentonite chloro-argentique par le processus inverse, c'est-à-dire en agitant ce silicate avec une solution concentrée et chaude de chlorure de sodium, puis, après lavages répétés, en faisant agir l'ion argent. On obtient alors un produit présentant les mêmes caractéristiques que précédemment, mais la quantité d'argent fixé est moindre. Ceci semble prouver une fixation initiale de l'anion chlore sur la bentonite.

Les phénomènes sont aussi nets lorsqu'on étudie la fixation du bromure et de l'iodure d'argent par le même procédé. L'argent fixé n'est plus déplaçable par les méthodes habituelles. Le bromure d'argent devient totalement insoluble dans l'ammoniaque, et l'iodure d'argent dans l'hyposulfite de sodium ou l'iodure de potassium. Cependant l'acide nitrique dilué au cinquième, qui ne réagissait pas sur la bentonite chloro-argentique, oxyde partiellement les bentonites bromo- et iodo-argentique avec dégagement d'halogène (surtout dans le cas de l'iodure), ce qui se traduit par une mise en liberté correspondante d'argent. Cependant il faut détruire la structure de l'argile pour obtenir une mise en liberté totale de l'argent.

Étudiant ensuite les sulfures de zinc et de cadmium, dont les molécules possèdent des liaisons de covalence, tout au moins dans les cristaux naturels de würtzite et de greenockite, nous avons pu fixer irréversiblement une petite quantité de zinc et de cadmium sous forme de sulfure, en faisant dégager l'hydrogène sulfuré dans les suspensions aqueuses de ces bentonites métalliques. La fixation de l'anion soufre, après destruction du silicate, a pu être vérifiée, car on a retrouvé cet anion oxydé sous forme de sulfate. Le zinc et le cadmium ne sont plus déplaçables par une solution de nitrate de potassium, comme c'était le cas avec les bentonites zincique et cadmique avant action du gaz

sulfurique. Au contraire les sulfures préformés, naturels ou artificiels, ne se fixent pas par agitation avec la bentonite.

En résumé, on peut admettre que certaines molécules à liaisons partiellement covalentes (tels les halogénures d'argent), lorsqu'elles prennent naissance dans le milieu réactionnel, peuvent être fixées sur des bentonites purifiées.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition par la chaleur du nitrate de plomb.*

Note (1) de M. ALBERT NICOL, présentée par M. Pierre Jolibois.

Le nitrate utilisé est un produit pur du commerce, une pulvérisation très poussée est nécessaire pour éviter des projections pendant la décomposition. Celle-ci commence un peu avant 400° et se termine vers 595°. La courbe thermogravimétrique situe des températures remarquables aux environs de 443°, 459°, 474° et 531°. Un examen sommaire montre que ces températures divisent la courbe de façon telle que la perte de poids subie dans le premier intervalle est voisin de la moitié de la perte totale et que les trois pertes suivantes sont sensiblement égales. Nous pouvons de suite identifier la dernière perte de 531° à 600° comme celle provenant de la décomposition du minium.

Si nous désignons par  $a, b, c, d, e$  les pertes successives, l'étude chiffrée du graphique nous permet d'écrire,  $a = b + c + d$ ;  $b = c = d$ ;  $e$  est une perte qui occasionnera une certaine perturbation dans la fin de la courbe. En effet, le minimum qui se forme par oxydation de PbO prend son oxygène ou dans l'air, ou dans le dégagement fourni par la décomposition du nitrate.

Cette remarque faite, en ramenant le calcul des pertes à la molécule, qui par décomposition éprouve une perte totale de 108, on peut écrire

$$a = 54, \quad b = c = d = \frac{54}{3}.$$

A titre d'exemple, nous pouvons citer les pertes successives (*fig. 1*) : 56,4, 16,3, 14,2, 18,3 et 2,2 pour un total de 107,4 au lieu de 108.

Nous noterons également que l'instabilité des corps intermédiaires apporte quelques difficultés dans la mesure de ces pertes.

Baekland a bien étudié cette décomposition, mais surtout d'après la phase gazeuse. En particulier pour expliquer certaines particularités, il indique la formation de deux sels basiques intermédiaires



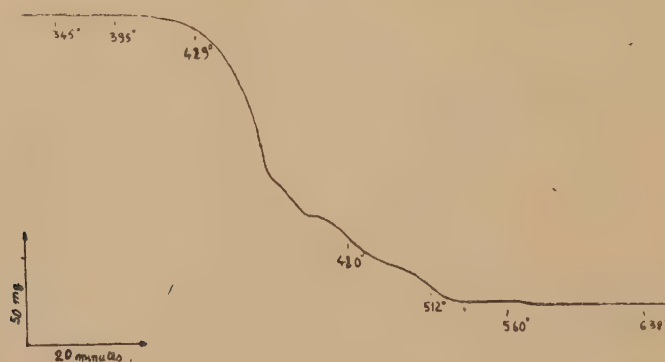
Nous considérerons au contraire les pertes de poids, sans nous préoccuper des réactions possibles entre les constituants de la phase gazeuse. Nous admet-

---

(1) Séance du 12 janvier 1948.

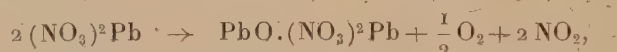


tons que la décomposition consiste toujours élémentairement à libérer  $2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$  par molécule et que le plomb conserve la valence deux. Avec ces données, il nous est permis d'interpréter les phases successives de décomposition.

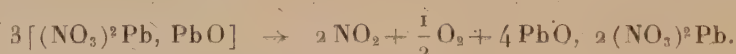


Analyse thermogravimétrique du nitrate de plomb.

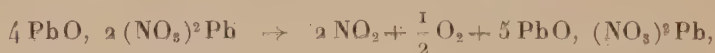
$a = 54$  nous oblige d'admettre que  $1/2 (2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2)$  est seulement libéré par molécule, et la conservation de la valence du plomb introduit la participation de 2 molécules



$b = c = d = 54/3$  conduit à une libération de  $1/6 (2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2)$  qui nous conduit à écrire successivement



Nous retrouvons ainsi un des sels signalés par Beakland, puis

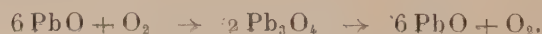


et finalement



D'après nos graphiques, il se formerait du minium correspondant sensiblement à la totalité du PbO oxydé, probablement, par suite du milieu oxydant dans lequel PbO est placé.

Donc



Pour isoler ces produits successifs, nous avons exécuté leurs trempes aux diverses températures de fin de formation, ce qui nous permet les conclusions suivantes :

Il se forme :

Jusqu'à 445° :  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$  de couleur blanc jaunâtre, variété reconnue amorphe par son spectre X ;

De 445° à 455° :  $2(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ ,  $4\text{PbO}$  de couleur blanche, variété reconnue amorphe par son spectre X ;

De 455° à 470° :  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ ,  $5\text{PbO}$  de couleur rouge brun, variété cristallisée ;

Jusqu'à 531°, ce dernier corps se détruit, se transformant en minium, de sorte que le produit trempé à cette température a une couleur orange et que son spectre X indique un mélange de  $\text{PbO}$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Nous remarquerons que les différents sels basiques rencontrés ont tous été signalés par de nombreux auteurs. Mais ces sels étaient obtenus par voie humide et comportaient généralement un certain nombre de molécules d'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'absorption de l'oxyde de carbone par les solutions de carbonate cuivreux ammoniacal. Saturation et analyse des solutions.* Note <sup>(1)</sup> de MM. MARCEL PATRY et ROBERT DUGUET, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente nous avons décrit l'évolution des caractères analytiques présentés par l'oxyde de carbone au cours de son absorption par les solutions de carbonate cuivreux ammoniacal.

Après plusieurs jours de barbotage, la solution se trouve, apparemment tout au moins, saturée en  $\text{CO}$ . La totalité du gaz entrant sort en effet sans modification du saturateur. Analytiquement, l'oxyde de carbone absorbé a évolué vers un état complexe stable vis-à-vis du cyanure de potassium. Cette évolution se continue dans la solution au repos après arrêt du courant gazeux. Après trois jours de repos, il n'est plus possible de déceler la moindre trace d'oxyde de carbone déplaçable au cyanure. Nous avons vérifié que cette évolution était indépendante de la phase gazeuse. Par contre l'oxyde de carbone dissous, tout en diminuant également pendant le repos, ne tend pas vers zéro, mais vers une valeur fixe dépendant de la pression partielle de l'oxyde de carbone dans la phase gazeuse.

Le tableau I reproduit quelques résultats observés au cours du repos des solutions.

TABEAU I.

Temps (h).....	0.	52.	65.
$\text{CO}$ dissous <sup>(2)</sup> .....	1,20	0,44	0,29
« déplaçable au cyanure de potassium <sup>(2)</sup> ..	2,08	0,34	0

Dans cette solution apparemment saturée, puis laissée au repos jusqu'à dissimulation complète de l'oxyde de carbone combiné, nous avons repris le

<sup>(1)</sup> Séance du 5 janvier 1948.



barbotage dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Nous avons constaté alors que la solution n'était qu'apparemment saturée puisqu'elle pouvait encore absorber une quantité appréciable d'oxyde de carbone. En effet, dans la solution ayant absorbé préalablement 69<sup>1</sup>,30 d'oxyde de carbone, nous avons pu encore retenir 2<sup>1</sup>,4 de ce gaz. Pendant cette nouvelle absorption on constate une élévation du taux de CO dissous et l'on voit réapparaître du CO déplaçable par le cyanure de potassium. Il se trouve ainsi vérifié que l'absorption passe toujours par le stade dissolution et l'état complexe déplaçable par le cyanure avant l'évolution vers l'état complexe le plus stable.

Le tableau II reproduit les phénomènes observés.

TABLEAU II.

Temps (h).....	0.	2.	13.	24.	36.
CO absorbé (2).....	69,30	70,80	71,6	71,6	71,6
« dissous (2).....	0,29	—	0,92	1,3	0,7
« décelable par le cyanure...	0	—	1,04	1	0,8

*Analyse. Dosage du CO dissimulé.* — Pour détecter et analyser l'oxyde de carbone dissimulé au cyanure, nous avons essayé de nombreux procédés. Finalement nous sommes arrivés à d'excellents résultats en utilisant l'électrophorèse de la solution avec un appareil analogue à celui utilisé par C. Duval (2) pour l'étude des complexes. Le complexe se dirige vers la cathode où il se décompose en libérant du cuivre et de l'oxyde de carbone. La quantité d'oxyde de carbone ainsi dégagée correspond exactement à l'écart observé entre le CO absorbé mesuré par différence entre les gaz entrant et sortant de l'absorbeur et l'oxyde de carbone mesuré par déplacement au cyanure de potassium.

Une conclusion importante de cette étude est que l'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> pendant la saturation signalée par certains auteurs (3) et considérée comme corrélative à la réduction du cuivre ne paraît pas conforme aux faits.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et identification de quelques dérivés chlorocycléniques.* Note (1) de MM. MAX MOUSSERON et ROBERT JACQUIER, présentée par M. Marcel Delépine.

1. Le dichloro-1.2 cyclohexène-2 (Ia) est obtenu mélangé avec son isomère (IIa) dans l'action du pentachlorure de phosphore sur la chloro-2 cyclohexanone (2).

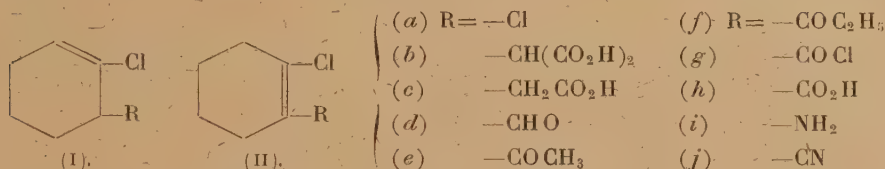
(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2175.

(3) JAVORONKOV-RECHTCHIKOV, *J. Khim. Prom.*, 10, 1933, n° 8, p. 41-49; LESCHEWSKI, TOLKMITT et MOLLER, *Z. Anorg. Allg. Ch.*, 235, 1938, p. 369 à 384.

(1) Séance du 5 janvier 1948.

(2) MOUSSERON, WINTERNITZ et JACQUIER, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 14, 1947, p. 196.

Le malonate d'éthyle sodé ne réagit que sur (Ia) avec formation d'acide (chloro-2 cyclohexène-2)yl malonique (Ib) F 140°, qui conduit par décarboxylation à l'acide (chloro-2 cyclohexène-2)yl acétique (Ic) F 54-55°. Son ester éthylique  $E_5$  108°;  $d_{25}^{25}$  1,089;  $n_D^{25}$  1,4756, traité par le bromure de phénylmagnésium en vue d'appliquer la dégradation de Barbier-Wieland, donne le carbinol correspondant, déshydraté brut par l'anhydride acétique. L'oxydation acétochromique du carbure  $E_1$  175-180° intermédiairement isolé ne donne pas l'acide (Ih) attendu mais, par déplacement de la double liaison lors de la déshydratation, l'acide (IIh) F 105-106° qui sera identifié ci-dessous.



2. Le diester  $E_5$  140° de (Ib) a été dégradé selon la méthode de Curtius. Nous avons isolé successivement le dihydrazide (F vers 230°), la gem-diuréthane F 155° et le chloro-2 méthylal-1 cyclohexène-2 (Id) (sem. carb. F 250-253).

3. L'addition du chlorure d'acétyle sur le chloro-1 cyclohexène en présence de chlorure stannique <sup>(3)</sup> donne un mélange en proportions sensiblement égales de deux éthylones  $E_{18}$  110° de sem. carb. F 158-159° ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) et F 211° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) qui possèdent respectivement les structures (Ie) et (Iie).

L'addition du chlorure de propionyle donne de même deux cétones  $E_{20}$  120-122° de sem. carb. F 144° ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) et F 205-206° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), et de formules respectives (If) et (IIf).

L'identification de ces produits a été réalisée comme il suit :

Par action de  $\text{PCl}_5$  sur la carbéthoxy-2 cyclohexanone, nous avons isolé le chlorure (IIg)  $E_{15}$  110-115°,  $d_{25}^{25}$  1,280,  $n_D^{25}$  1,5119 de l'acide (IIh), F 105-106° (amide F 182-183°). L'emplacement de la double liaison a été déterminé au moyen de la méthode de Curtius modifiée; l'action de l'azohydrate de sodium conduit, dans le cas de (IIg), à la chloro-2 cyclohexanone, effectivement mise en évidence, et qui se forme par hydrolyse de l'énamine instable (Iii), tandis que le chlorure d'acide (Ilg) aurait donné naissance à l'amino-1 chloro-2 cyclohexène-2 (Iii).

Les iodures de zinc-méthyle et éthyle nous ont ensuite permis de passer de (IIg) aux cétones (Iie) et (IIf), ce qui identifie ces dernières.

Nous avons également isolé, dans cette action du pentachlorure, l'acide (Ih)

<sup>(3)</sup> COLONGE et DUROUX, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 7, 1940, p. 459.

F 163-164° (amide F 130-132°) et l'acide dichloro-2.2 cyclohexanecarboxylique (amide F 195-196°).

4. La carbéthoxy-2 cyclopentanone, traitée par  $\text{PCl}_5$  <sup>(4)</sup>, donne uniquement le chlorure  $\text{E}_{20}$  90-92°;  $d_{20}^{20}$  1,247;  $n_D^{20}$  1,4760 de l'acide chloro-2 cyclopentène-1 carboxylique F 117° (amide F 145°). L'action du malonate d'éthyle sur ce chlorure d'acide <sup>(5)</sup>, suivie d'une hydrolyse, donne l'éthylone-1 chloro-2 cyclopentène-1  $\text{E}_{20}$  92-95°;  $d_{20}^{20}$  1,090;  $n_D^{20}$  1,4700 (sem. carb. F 129-130°).

5. Traité par le cyanure de potassium, (Ia) conduit au cyano-1 chloro-2 cyclohexène-2 (Ij)  $\text{E}_{15}$  127°;  $d_{25}^{25}$  1,182;  $n_D^{25}$  1,4875, transformé par l'eau oxygénée alcaline <sup>(6)</sup> en amide correspondant F 130-132°, et saponifié avec déplacement de la double liaison en acide (IIh) F 105-106°. L'iodure de méthylmagnésium donne un composé d'addition régénérant le nitrile initial par hydrolyse.

Le cyano-1 chloro-2 cyclohexène-1 (IIj), de constantes identiques, obtenu par déshydratation de l'amide F 182-183°, réagit par contre avec  $\text{CH}_3\text{MgI}$  en donnant l'éthylone (IIe).

L'action du pentachlorure de phosphore sur la cyano-2 cyclohexanone <sup>(7)</sup> permet d'isoler, avec un mauvais rendement, un mélange des deux nitriles précédents.

La réaction de Stephens <sup>(8)</sup> n'est pas applicable à ces composés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude sur l'autoxydation de l'acide palmitique et de ses dérivés.* Note de M. CHARLES PAQUOT et M<sup>lle</sup> FRANÇOISE DE GOURSAC, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une étude précédente <sup>(1)</sup> nous avons fait un bref résumé des résultats obtenus à la suite de différents travaux portant sur l'oxydation des acides gras saturés ou de leurs dérivés par divers oxydants.

Compte tenu de l'influence sélective que peut avoir un oxydant ou un catalyseur sur la nature ou la quantité d'un produit formé, les auteurs de ces recherches ont identifié ou isolé des acides volatils et gazeux à bas poids moléculaire ( $\text{CO}_2$ , acides acétique, butyrique, caproïque etc.), des monoacides

<sup>(4)</sup> RAPSON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1540.

<sup>(5)</sup> WILDS et BECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1688.

<sup>(6)</sup> RADZISZEWSKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 18, 1885, p. 355.

<sup>(7)</sup> MEYER, *Helv. Chim. Acta.*, 16, 1933, p. 1291.

<sup>(8)</sup> *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 1874.

<sup>(1)</sup> *Oléagineux*, 2, 1947, p. 564.



à nombre d'atomes de carbone inférieur à celui étudié, des diacides (acides oxalique, succinique, adipique), des hydroxyacides, des cétones et des acides cétoniques, des produits lactoniques.

Dans un domaine plus général que celui des acides gras, de nombreuses théories ont été émises sur le processus d'oxydation des chaînes aliphatiques saturées. Il convient de retenir principalement ce qui suit :

a. La théorie d'*hydroxylation* suggérée par Bones. Un atome d'oxygène se fixerait sur un groupement hydrocarboné donnant naissance à un alcool qui s'oxyderait à son tour.

b. La théorie de *peroxydation* recueillant le plus de suffrages. La molécule d'oxygène se fixerait sur deux atomes de carbone voisins en donnant un peroxyde instable à l'origine des produits formés. Cette théorie a été modifiée par Lewis qui suppose.

c. Une *déshydrogénation primaire*. Deux atomes de carbone voisins perdraient chacun un atome d'hydrogène créant une double liaison sur laquelle la molécule d'oxygène se fixerait.

Dans le cas des acides gras, l'oxydation se porte au voisinage du groupement fonctionnel. Dakin a démontré que celle-ci avait lieu en  $\beta$ , mais Clutterbuck et Raper ont précisé qu'en dehors de cette oxydation il y avait une  $\gamma$  et une  $\delta$  oxydation représentant dans le cas envisagé 6 à 12 % environ des produits mis en œuvre.

De tous les oxydants, l'air (ou l'oxygène) a été le moins utilisé; aussi avons-nous essayé d'étudier son action sur du caprate et sur du palmitate d'éthyle en faisant passer un courant d'air exempt de gaz carbonique dans l'ester porté à la température de 100°.

Nous avons employé comme catalyseur la phtalocyanine de nickel, qui a la propriété d'activer l'action de l'oxygène sans modifier la nature des produits formés<sup>(2)</sup>. Ces derniers étaient constitués par du gaz carbonique, par des acides à nombre pair d'atomes de carbone inférieurs à celui étudié, par de l'acide oxalique et par des cétones. Un essai fait sur l'acide palmitique dans les mêmes conditions a donné des résultats analogues aux précédents. Mais en employant le palmitate de potassium comme catalyseur, un léger abaissement des indices d'acides et de saponification, contrairement à ce qui avait lieu au cours des expériences antérieures où ces indices augmentaient nettement, semblait dû : 1° à une proportion plus forte d'insaponifiable (compte tenu du temps d'oxydation); 2° au fait que l'on ne trouve pas d'acides inférieurs à l'acide laurique, ainsi qu'en témoigne le tableau ci-après.

---

(2) C. PAQUOT, *Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques*, Paris, 1944

	En présence de 1 % de phthalocyanine de nickel à 100°.		En présence de 18 % de palmitate de K à 100°.	
	Caprate d'éthyle.	Palmitate d'éthyle.	Acide palmitique.	Acide palmitique.
Temps d'oxydation . . . . .	200 h	160 h	300 h	140 h
CO <sub>2</sub> . . . . .	+	0,57 % en mol	+	+
Acide oxalique . . . . .	+	+	+	+
Acides caproïque . . . . .	++			
» caprilique . . . . .	+++	+	+	
» caprique . . . . .	+++	+	+	
» laurique . . . . .		++	+++	+
» myristique . . . . .		++	++	++
» palmitique . . . . .		+++	+++	+++
Insaponifiable . . . . .	0,1 %		0,6 %	1,24 %

Ces derniers résultats nous ont incités à étudier l'action de l'air à 100° sur le palmitate de potassium en solution aqueuse. Après 76 heures d'oxydation, on note :

0,79 % en molécule de CO<sub>2</sub> ; 0,85 % d'acide oxalique ; 0,32 % d'insaponifiable ; 0,19 % de produits lactoniques que nous avons isolés et dont l'indice de saponification de 413 correspondrait à un mélange de lactones d'acides inférieurs (caproïque 484 ; caprilique 388 ; caprique 326). On ne trouve pas d'acides inférieurs à l'acide laurique ; les quantités plus fortes de gaz carbonique et d'insaponifiable constituées par des produits cétoniques viennent confirmer les résultats précédents.

De cet ensemble d'expériences nous pouvons conclure *a priori* que, dans le phénomène d'autoxydation pour les acides gras saturés, à nombre pair d'atomes de carbone qui nous ont servi, nous avons affaire

1° A une *β*-oxydation provoquant :

a. d'une part une *scission acide* coupant la molécule de deux en deux avec formation d'acide oxalique et d'acides inférieurs à un nombre pair d'atomes de carbone ;

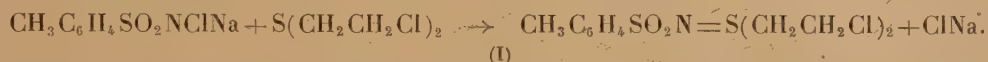
b. d'autre part, une *scission cétonique* (décarboxylation) moins importante, mais favorisée par la présence d'un alcalin.

2° Dans une proportion moindre, à une oxydation favorable à la formation de lactones stables, ce qui suppose une *γ* ou *δ* oxydation.

Il faut noter que les produits identifiés sont les termes stables de l'autoxydation, et que les produits labiles intermédiaires qui existent certainement n'ont pas encore été isolés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des sulfilimines*. Note de M. PIERRE CHABRIER et M<sup>lle</sup> KLAUDIA SMARZEWSKA, présentée par M. Marcel Delépine.

Raper <sup>(1)</sup> montra que les sels alcalins des sulfamides chlorés réagissent sur les sulfures en donnant un composé d'addition. Ainsi le sel de sodium du paratoluène sulfamide monochloré se combine au sulfure d'éthyle dichloré selon l'équation (I).



Mann et Pope <sup>(2)</sup> généralisèrent dans une certaine mesure cette réaction et obtinrent des composés de la forme  $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{S}<$  qu'ils proposèrent d'appeler sulfilimines. Dans le même ordre d'idées, l'un de nous <sup>(3)</sup> décrit le composé d'addition du sel de sodium de N-chlorocarbamate de méthyle sur la triphénylarsine (II)



L'objet de cette Note est de signaler un curieux cas de transposition observé en étudiant l'action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le sulfure asymétrique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , F 54°, obtenu par action du bromure de phényléthyle sur l'acide thioglycolique en milieu alcalin.

Si l'on fait réagir en milieu benzénique ou en milieu étheré parties équimoléculaires du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle et d'acide phénoéthylthioglycolique, on observe une réaction assez vive, le chlorure de sodium se sépare et la combinaison reste en solution. L'évaporation à siccité de la solution benzénique ou étherée abandonne un résidu sirupeux d'où il se sépare après un temps assez long, deux mois environ, des cristaux, insolubles dans l'éther, que l'on isole.

Ce nouveau composé fond à 166°, il ne renferme pas de soufre et représente environ 35 % du carbamate mis en œuvre. Son analyse élémentaire conduit à lui assigner la formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ce composé est acide; son titrage acidimétrique en présence de phthaléine permet de lui attribuer un poids moléculaire de 205 (théorie 206 monoacide); la détermination de son poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique confirme ce chiffre (trouvé 198).

Ce composé réduit le réactif de Nessler à chaud. Tous ces faits s'accordent

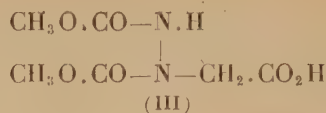
<sup>(1)</sup> *Report to the Chemical Warfare Department*, May 1917.

<sup>(2)</sup> *J. Chem. Soc.*, **121**, 1922, p. 1052.

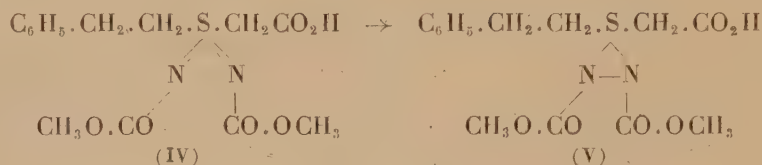
<sup>(3)</sup> P. CHABRIER, *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 362.



avec la formule (III) que nous proposons



La formation de cet acide di-N—N' (carbométho-hydrazine acétique) nous paraît supposer l'existence d'un produit intermédiaire représenté par les formules (IV) et (V)



dont le réajustement après hydrolyse conduirait au composé (III).

Il est intéressant d'observer, pour la première fois, la formation d'un groupement hydrazinique à partir du sel de sodium du carbamate de méthyle N-chloré. En effet, la décomposition thermique de ce composé ne conduit pas à l'azodicarbonate de méthyle  $\text{CH}_3\text{O.CON=NCOOCH}_3$ , mais à une dégradation de la molécule. L'ammoniaque, l'acide cyanhydrique, la méthylamine, l'azote et le gaz carbonique ont pu être identifiés en dehors du chlorure de sodium parmi les produits de cette décomposition.

CRISTALLOGRAPHIE. — *De quelques considérations sur l'orientation du chlorure de potassium sur les micas suivant une face du cube.* Note de M. **LOUIS ROYER**, présentée par M. Charles Mauguin.

1. Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> j'ai résumé les questions que pose l'épitaxie signalée par M. G. Deicha des cristaux de KCl sur le plan de clivage des micas suivant une face du cube.

J'ai insisté en particulier sur le fait que le plan  $p(001)$  du cube de KCl ne renferme pas de maille pseudo-sénaire quasi identique en forme à celle qui existe dans le plan de clivage  $p(001)$  du mica. On sait, en effet, que par suite de la pseudo-symétrie sénaire du mica, l'angle compris entre les deux rangées  $[100]$  et  $[110]$  du plan  $p(001)$  de cette espèce minérale est sensiblement égal à  $60^\circ$ . L'angle correspondant dans le plan  $p(001)$  du cube de KCl est de  $63^\circ 26'$  (angle que font les rangées  $[110]$  et  $[130]$  de la face du cube). Il est évident que, dans ces conditions, il ne peut y avoir, lors de l'accroissement de KCl sur le plan  $p(001)$  du mica suivant une face du cube, une quasi identité de forme de deux mailles planes dans les deux espèces;

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1240.

2. Si le mica pouvait imposer aux cristaux de KCl qui prennent naissance au contact de son plan de clivage  $p(001)$  de s'orienter tantôt suivant une face du cube, tantôt suivant une face de l'octaèdre, on pourrait prévoir qu'un cristal de KCl qui prend naissance au contact d'une face d'un autre cristal de KCl qui lui sert de support, serait susceptible de s'y orienter suivant une face de l'octaèdre. Rien de semblable n'a jamais été signalé. Par contre, de pareilles orientations ont été observées par des auteurs russes <sup>(2)</sup>, mais elles se font par accollement de deux cristaux préexistants venus ultérieurement en contact.

On sait, en effet, grâce au travail de M. Schaskolsky et A. Schubnikow, que quand de petits cubes d'alun tombent sur une grande face octaédrique d'un cristal d'alun, ils s'associent par une face du cube à la face octaédrique du grand cristal et montrent une position privilégiée définie par le parallélisme d'une des diagonales de la face du cube  $p(001)$  (rangée  $[110]$  ou  $[1\bar{1}0]$ ) avec une arête du grand octaèdre. Les deux cristaux d'alun ainsi accolés n'ont de commun qu'une seule rangée et forment un groupement régulier de deux cristaux de même espèce résultant de l'accolement de deux cristaux préexistants. C'est ce groupement régulier que G. Friedel <sup>(3)</sup> désigne sous le terme de macle monopériodique.

3. On ne connaît pas actuellement d'exemple de groupement épitaxique monopériodique résultant de l'accolement de deux cristaux d'espèces différentes préexistants venus en contact.

Mais il est aisé de prévoir les particularités auxquelles une pareille épitaxie monopériodique serait soumise.

Pour qu'il puisse y avoir épitaxie monopériodique entre un cristal A et un cristal d'espèce différente B, il serait nécessaire que A possédât une rangée dense  $[pqr]$  qui ait un paramètre quasi identique à celui d'une rangée dense  $[uvw]$  de B. Les deux cristaux A et B préexistants et venant en contact s'orienteraient de telle manière que les deux rangées  $[pqr]$  et  $[uvw]$  soient parallèles. Le contact purement mécanique de A et B imposerait l'accolement suivant les faces préexistantes, toute face de A appartenant à la zone dont la rangée  $[pqr]$  est axe de zone pouvant s'accoler à toute face de B admettant la rangée  $[uvw]$  comme axe de zone.

Il ne serait donc plus indispensable, comme cela a lieu pour les groupements épitaxiques tripériodiques et dipériodiques, que dans le plan d'accolement les réseaux des deux cristaux accolés soient quasi identiques en formes et en dimensions.

4. Si maintenant l'on imagine un groupement épitaxique monopériodique entre cristaux préexistants de KCl et de mica, on s'aperçoit que l'orientation

<sup>(2)</sup> M. SCHASKOLSKY et A. SCHUBNIKOW, *Zeitschr. f. Krist.*, 83, 1933, p. 1-16.

<sup>(3)</sup> *Bull. Soc. Franç. de Minéralogie*, 56, 1933, p. 269.

des cubes de KCl venant en contact avec le plan de clivage  $p(001)$  du mica, devrait se faire précisément dans la position indiquée par M. G. Deicha : accollement d'une face  $p(001)$  du cube de KCl sur la face  $p(001)$  du mica et parallélisme des rangées  $[110]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  de KCl avec les deux rangées  $[100]$  et  $[010]$  du mica.

5. J'en arrive ainsi à penser que dans les essais d'épitaixie réalisés par M. G. Deicha, il y a lieu de distinguer deux phénomènes bien différents dans leur cause et leur genèse.

A partir de la solution de chlorure de potassium, étalée sur la lame de clivage de mica, il me semble se former :

a. Des cristaux de KCl qui prennent naissance au sein de la solution en dehors de toute influence du cristal support et qui se limitent extérieurement par les faces du cube; ces cristaux, vraisemblablement de petites ou très petites tailles, tombent peu à peu à travers la solution et viennent au contact de la grande face de clivage du mica où ils sont orientés de manière à réaliser un groupement épitaixique monopériodique de cristaux préexistants et d'espèces différentes;

b. Des cristaux de KCl qui prennent naissance au contact même du plan  $(001)$  du mica qui leur impose une face de l'octaèdre comme plan d'accolement et qui donnent le groupement épitaixique dipériodique que j'ai signalé précédemment.

Tous les faits se trouveraient ainsi expliqués d'une manière satisfaisante; mais il reste à confirmer par l'expérience la réalité de la préexistence des cubes de KCl et de leur orientation ultérieure par le mica.

Cette confirmation constituerait en outre le premier exemple connu d'un groupement épitaixique monopériodique.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur le prétendu xylème centripète de la tige de Vicia sativa L.* Note (1) de M. ALBERT DUCHAIGNE.

On admet généralement que les entre-nœuds inférieurs de la tige des Viciées renferment du xylème centripète contrairement à toutes les autres Dicotylédones et *Vicia sativa* en fournit l'exemple le plus remarquable. Pour Goldsmith ils'agit d'un résidu radical allant jusqu'au quatrième entre-nœud; pour Tourneux et Dangeard, ce xylème ne vient point de la racine mais constitue un vestige de la structure diploxylée des tiges ancestrales (2). S'adressant au *Lathyrus*, Chauveaud n'y a vu, au contraire, que des vaisseaux superposés, mais il n'a

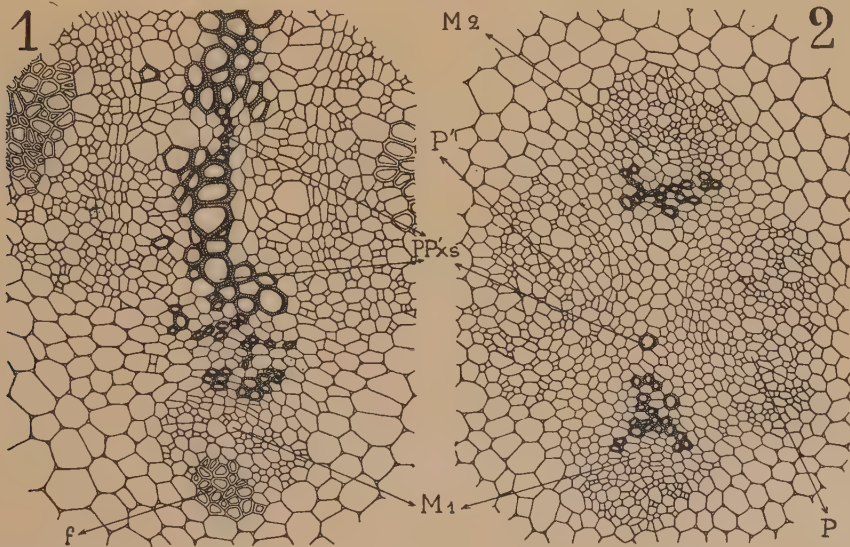
(1) Séance du 12 janvier 1948.

(2) *Le Botaniste*, 11<sup>e</sup> série, 1910, p. 330-331.



pas étayé sa conclusion sur des arguments assez probants<sup>(3)</sup>. Muller l'a récemment critiqué et a décrit des vaisseaux centripètes dans les entre-nœuds inférieurs de *Vicia sativa*; à son avis ce sont des faisceaux collatéraux dont le xylème présente initialement une différenciation centripète et ultérieurement la différenciation centrifuge<sup>(4)</sup>.

Nous avons repris cette étude en appliquant la méthode de l'anatomie dynamique de M. P. Becquerel<sup>(5)</sup>. Nous avons alors constaté que la tige de *Vicia sativa* possède une structure exceptionnelle qu'on avait mal interprétée. Elle a deux faisceaux libéro-ligneux corticaux ou latéraux, correspondant aux nervures latérales de feuilles qui sont distiques et, au centre, quatre faisceaux formant une stèle réduite, elliptique en coupe, dépourvue de moelle dans les trois premiers entre-nœuds. Deux faisceaux médians occupent les extrémités du grand axe de la stèle; ils se poursuivent dans la nervure médiane des deux feuilles



*Vicia sativa*. — Région médiane du premier entre-nœud de l'épicotyle. 2, plantule de 4 jours; 1, plantule de 9 jours. M<sub>1</sub>, faisceau médian correspondant à la première feuille; M<sub>2</sub>, faisceau médian correspondant à la deuxième feuille; PP', plexus intercaulaires; PP'xs, xylème superposé commun au plexus, prétendu xylème centripète; f, fibres.

sus-jacentes. Suivant le petit axe s'étalent deux larges faisceaux, les *plexus intercaulaires*, où se prolongent les demi-faisceaux provenant de la bifurcation de faisceaux médians sus-jacents. Le xylème litigieux se développe suivant le grand axe. Se différenciant souvent de l'extérieur vers l'intérieur, il paraît cen-

(<sup>3</sup>) *Ann. Sc. Nat.*, 9<sup>e</sup> série, 13, 1911, p. 341.

(<sup>4</sup>) *La Cellule*, 46, Louvain, 1937, p. 257 et 344.

(<sup>5</sup>) *Bull. Soc. Bot.*, 60, Paris, 1913, p. 178.

tripète; situé entre deux arcs libériens, il semble alterne et cette apparence est particulièrement frappante au premier entre-nœud. En réalité il ne s'agit ni de xylème centripète ni de xylème alterne. En effet, quand on suit son développement, on voit :

1° Les premiers vaisseaux des plexus, à petit calibre, apparaissent dans la région de contact des plexus et des faisceaux médians; *ils sont dispersés et réalisent des dispositifs étoilés variés (fig. 2).*

2° Les vaisseaux suivants se différencient surtout sur le grand axe de la stèle et ont un calibre plus grand, mais *ce calibre varie beaucoup de l'extérieur vers l'intérieur au lieu de croître régulièrement.* Il se constitue une lame vasculaire dont la différenciation débute souvent aux deux extrémités de l'axe, mais peut envahir presque simultanément tout l'axe. *Parfois même, elle débute vers le milieu de l'axe et se propage vers l'extérieur et l'on a alors toutes les apparences d'un xylème centrifuge classique (fig. 1 et 2).*

3° Les cloisonnements secondaires précèdent l'apparition de cette lame axiale.

4° Les vaisseaux s'éloignent ensuite progressivement de l'axe en direction du liber; ils ont une *différenciation axifuge et non point centrifuge.* Ils ne se distinguent de ceux qui les ont précédés ni par des limites précises ni par des caractères spéciaux.

*Nous n'avons donc que du xylème pseudo-alterne superposé au liber.* Il présente la particularité pour ses premiers éléments d'être commun à deux faisceaux, les plexus, accolés suivant le grand axe de la stèle. Comme ces plexus sont contigus latéralement aux faisceaux médians plus âgés, il est normal que leur différenciation vasculaire y débute à côté des vaisseaux déjà formés. On trouve d'ailleurs là des vaisseaux communs à trois faisceaux. Les mots centripètes et centrifuges perdent leur valeur habituelle devant une telle convergence des faisceaux; ceux-ci s'écartent au quatrième entre-nœud par apparition de la moelle.

Il n'y a donc pas, comme on le croyait, dans l'axe épicotylé de la *Vicia sativa*, du bois alterne centripète qui serait un vestige de la structure diploxylée des tiges ancestrales.

#### CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le chondriome des Phalloïdées.*

Note de M<sup>me</sup> PANCA HEIM, présentée par M. Roger Heim.

Dans deux Notes <sup>(1)</sup> antérieures nous avons démontré que chez certaines Phalloïdées rouges et quelques Discomycètes, les pigments carotiniens naissent au sein de filaments minces, les chondriocotes, qui peu à peu s'épaississent au

---

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1354; 223, 1946, p. 1170.

fur et à mesure qu'ils se chargent de pigments. Finalement le pigment cristallise en aiguilles ou en tablettes.

L'origine mitochondriale de ces cristaux étant démontrée, il convenait de rechercher si la production de pigment est, comme chez les végétaux verts, l'apanage de certains chondriosomes ou bien si, comme dans quelques cas d'élaboration mitochondriale connus chez les animaux <sup>(2)</sup>, l'ensemble du chondriome de la cellule participe à l'activité sécrétoire; la notion, jusqu'alors admise, de l'homogénéité du chondriome chez tous les organismes hétérotrophes (Animaux et Champignons) donnait créance à cette dernière hypothèse.

Les recherches nouvelles, dont nous allons rapidement résumer les résultats, ont été poursuivies sur le carpophore de *Clathrus cancellatus* Lin. ex Tourn., sur les stipes de *Mutinus caninus* Fr. ex Huds. (stipe pourvu de carotène dans sa région apicale) et d'*Ithyphallus impudicus* Fr. ex Lin. (stipe complètement dépourvu de carotène) : ce matériel a été fixé par les liquides de Regaud et de Meyès, puis coloré à l'hématoxyline ferrique afin de suivre l'évolution du chondriome depuis les stades jeunes (avant la pigmentation) jusqu'à l'état de maturité.

Un premier fait concerne la présence dans les cellules très jeunes, chez les espèces à carotène et notamment dans le pseudoparenchyme constituant le jeune périidium *encore incolore* et noyé dans la gléba gélatineuse du *Clathrus*, et aussi dans les cellules d'âge quelconque des espèces sans carotène (*Ithyphallus*), d'un chondriome homogène formé de grains ou de très courts bâtonnets.

Le deuxième fait s'applique à la présence, dans les cellules des périidiums complètement développés de *Clathrus* ou dans l'extrémité du stipe de *Mutinus*, d'un chondriome formé de longs chondriocontes et de mitochondries. Les images obtenues sont essentiellement les mêmes dans les deux espèces, mais, particulièrement claires chez *Mutinus*, elles permettent de reconnaître dans les chondriocontes, les formes caractéristiques des chromoplastes observés *in vivo* : filaments épaissis, souvent rigides, d'aspect aciculaire; de plus, ces chondriocontes sont souvent vésiculeux. Il s'agit, évidemment, de chondriosomes en voie de fonctionnement, correspondant aux chromoplastes. Parmi eux subsistent des mitochondries plus ou moins nombreuses. La ressemblance est frappante entre de telles images et celles que l'on observe chez les végétaux supérieurs — par exemple dans une racine de Carotte; dans l'épiderme d'une corolle, etc.

La transformation du chondriome homogène, granuleux, en chondriome polymorphe a lieu dès le début de la pigmentation; certaines mitochondries s'allongent alors rapidement et deviennent filamenteuses.

Nous pouvons donc conclure que, chez les Phalloidées (et, sans doute aussi,

---

(2) R. NOËL, *Thèse sciences*, Paris, 1922.



chez les Discomycètes à chromoplastes), les chromoplastes dérivent, non pas de l'ensemble des chondriosomes, mais seulement de certains d'entre eux.

Nous remarquons aussi que, chez ces organismes cependant peu différenciés, l'on ne peut observer la régression des plastes et leur retour à l'état de chondriosomes indifférenciés : les pseudoparenchymes rouges constitutifs du péri-dium des *Clathrus* et du sommet du stipe de *Mutinus* sont, en effet, des tissus toujours destinés à dégénérer; il en est de même des paraphyses dans les *Pezizes* à chromoplastes.

PHYTOCHIMIE. — *Sur le tanghinoside, nouvel hétéroside des amandes fraîches de Tanghinia venenifera*. Note de MM. MARCEL FRÈREJACQUE et VICTOR HASENFRATZ, présentée par M. Richard Fosse.

I. Nous avons signalé <sup>(1)</sup> que l'épuisement par l'alcool méthylique bouillant des amandes des noix fraîches de Tanghin, préalablement dégraissées, conduit non pas à la tanghinine cristallisée d'Arnaud, mais à un produit gommeux entièrement soluble dans l'eau, dont le poids représente environ 20 % de celui de la matière mise en œuvre. Ce produit est un mélange formé de saccharose (qui cristallise lentement des solutions concentrées dans l'alcool méthylique), de substances ayant les caractères des digitaliques et d'un hétéroside non digitalique de nature acide qui est scindé par les acides dilués avec formation d'un produit pulvérulent noir.

Pour éliminer les produits non digitaliques, on peut utiliser l'un des procédés suivants :

a. La solution aqueuse étendue du produit gommeux est traitée par le tanin; il précipite une abondante matière plastique qui peut être facilement lavée à l'eau par malaxage et décantation; la combinaison tannique triturée avec un excès d'oxyde de zinc est épuisée, après séchage à 40°, par l'alcool méthylique. La solution obtenue est concentrée par distillation, puis placée dans le vide; on obtient ainsi une masse spongieuse presque incolore, aisément pulvérisable et peu hygroscopique.

b. La solution aqueuse étendue est précipitée par une solution aqueuse saturée de phénol. Le produit formé est lavé à l'éther qui enlève l'excès de phénol, puis décomposé par l'oxyde de zinc comme il est indiqué ci-dessus.

c. La solution aqueuse concentrée est agitée avec trois fois son volume d'alcool butylique normal : dans ces conditions les hétérosides digitaliques passent à peu près entièrement dans l'alcool butylique. La solution butylique est lavée à l'eau puis évaporée dans le vide.

Notons que le premier de ces procédés est le plus avantageux et donne un

---

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 149.

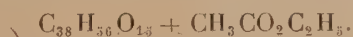
rendement en produits digitaliques d'environ 10 % du poids des amandes dégraissées.

Le produit ainsi isolé est peu coloré; il est amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool méthylique, peu soluble dans l'alcool éthylique et dans l'alcool butylique *anhydre* et donne la réaction de Legal. Son pouvoir rotatoire est  $[\alpha]_D - 70^\circ$  env. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Hydrolysé par les acides même dilués, il donne naissance à une huile jaunâtre et à des oses réducteurs parmi lesquels on identifie sans peine le glucose à l'état d'osazone; nous sommes donc en présence d'un hétéroside que nous désignerons sous le nom de *tanghinoside*.

II. Sous l'action des diastases du foie d'escargot, le tanghinoside se scinde en glucose et en un produit cristallisé qui, après purification, s'est révélé identique à la *désacétyltanghinine*  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_9$  décrite antérieurement. En traitant à  $100^\circ$ , suivant la technique de R. Tschesche <sup>(1)</sup>, le tanghinoside par l'anhydride acétique en présence de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , nous avons isolé des quantités importantes d'octacétylgentiobiose: dans ces conditions on peut supposer que le tanghinoside est un hétéroside formé par l'union d'une molécule de gentiobiose et d'une molécule de tanghinine  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$ , hypothèse qui concorde assez bien avec la formule du tanghinoside  $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{O}_{20}$  qui résulte du dosage du carbone et de l'hydrogène.

Le tanghinoside, par acétylation pyridinée, conduit à un dérivé acétylé amorphe; les résultats des combustions sont en accord avec la formule  $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{O}_{27}$  qui correspond à une octacétyl-désacétyltanghinine, c'est-à-dire à une heptacétyl-tanghinine.

III. Le tanghinoside, en solution aqueuse, est scindé par la takadiastase ou l'extrait aqueux de levure basse en une molécule de glucose et un produit huileux peu soluble dans l'eau. Celui-ci, agité avec de l'eau saturée d'acétate d'éthyle, abandonne des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'acétate d'éthyle. L'analyse de ces cristaux conduit à la formule



Ils perdent lentement à l'air leur solvant de cristallisation et deviennent opaques.

L'indice de saponification du produit débarrassé du solvant de cristallisation révèle l'existence d'un groupe acétyle; en présence du suc digestif d'escargot il est à la fois désacétylé et hydrolysé en une molécule de glucose et une molécule de désacétyltanghinine: on peut donc le considérer comme un hétéroside formé par l'union d'une molécule de glucose et d'une molécule de tanghinine, aussi proposons-nous de lui donner le nom de *protanghinine*. La protanghinine,  $F\ 162^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 86^\circ$ ,  $2(\text{CH}_3\text{OH})$ , peut être acétylée en présence de pyridine: elle fixe quatre groupes acétyles pour donner la *tétracétylpro-*

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 69, 1936, p. 2368.

*tanghinine*  $C_{46}H_{64}O_{19}$ , F 151°-152°,  $[\alpha]_D - 73^\circ$ , 9 (CH<sub>3</sub> OH) qui recristallise assez facilement de l'alcool méthylique.

IV. En résumé les graines de Tanghin, utilisées autrefois comme poison d'épreuve à Madagascar, doivent leur activité à la présence d'un bloc de digitaliques constitué principalement par le *tanghinoside*, hétéroside résultant de l'union d'une molécule de gentiobiose et d'une molécule de tanghinine. Sous l'action des diastases de la graine, le tanghinoside est d'abord scindé en glucose et *protanghinine*, laquelle, à son tour, est hydrolysée en glucose et *tanghinine vraie*; une fraction importante de celle-ci subit la désacétylation, ce qui, finalement, conduit à un mélange de tanghinine vraie et de *désacétyltanghinine* qu'Arnaud avait désigné sous le nom de tanghinine. C'est aussi à l'action diastasique qu'est dû le noircissement des amandes avec le temps; il est provoqué par l'hydrolyse d'un hétéroside non digitalique qui accompagne le tanghinoside.

A côté du tanghinoside se trouve également une petite quantité d'autres hétérosides digitaliques qui, par scission diastasique, conduisent à la *vénéni-férine* et à la *tanghiférine*, digitaliques satellites de la *tanghinine* et de la *désacétyltanghinine*.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la culture de trois types de tissus de Scorsonère : tissus normaux, tissus de Crown-Gall et tissus accoutumés à l'hétéro-auxine.*

Note de M. ROGER GAUTHERET, présentée par M. Joseph Magrou.

Au cours des recherches que nous poursuivons depuis plus de quinze ans, nous sommes parvenu à cultiver les tissus de nombreuses espèces végétales. Dans nos premières tentatives, nous avons obtenu des cultures normales provenant de fragments d'organes divers : ces cultures ont conservé malgré de nombreux repiquages, des caractères morphologiques et physiologiques analogues à ceux des tissus primitifs. Elles sont compactes et opaques et, pour la plupart des espèces, elles ne s'accroissent d'une manière durable que si le milieu contient une hétéro-auxine.

Par la suite, nous avons constaté que sous l'action prolongée des hétéro-auxines, certaines de ces colonies normales subissaient exceptionnellement des modifications permanentes de leurs propriétés : elles devenaient translucides et friables, perdaient leur sensibilité vis-à-vis de l'hétéro-auxine et se montraient enfin capables de proliférer en l'absence d'une substance de ce type. A cette singulière transformation des tissus, nous avons donné le nom de phénomène d'accoutumance à l'hétéro-auxine.

Enfin, à la suite des travaux de White et Braun, nous avons réalisé des cultures de tissus de Crown-Gall en partant de fragments de tumeurs produites par le *Phytophthora tumefaciens*. Après quelques repiquages, ces



cultures ne renfermaient plus de cellules bactériennes, mais possédaient néanmoins des caractères différents des colonies normales. Elles étaient, en effet, friables et translucides, insensibles à l'action excito-formatrice des hétéro-auxines et capables enfin de proliférer en l'absence d'une substance de ce type. Les colonies tumorales ressemblent donc aux colonies accoutumées, et ceci nous a conduit à supposer que le phénomène d'accoutumance représenterait en réalité une sorte de transformation tumorale d'origine chimique.

Pour vérifier cette hypothèse, il convenait de comparer le comportement de cultures de tissus de Crown-Gall et de tissus accoutumés. Pendant longtemps cette comparaison ne fut obtenue que d'une façon indirecte, car nous ne possédions ces deux types de cultures que pour des espèces distinctes. Nous disposions, par exemple, de souches tumorales et normales de Topinambour, mais nous n'avions pas de colonies accoutumées de cette espèce. Nous possédions, en revanche, des cultures accoutumées de tissus de Carotte et de Scorsonère, ainsi que des cultures normales, mais nous n'avions pu obtenir les cultures de Crown-Gall correspondantes.

Pour compléter notre collection de cultures, nous avons alors tenté de provoquer le phénomène d'accoutumance sur des tissus de Topinambour, puis de réaliser des cultures de tissus de Crown-Gall de Scorsonère. La première méthode échoua complètement, mais la seconde nous permit d'atteindre le résultat désiré.

Nous avons, en effet, obtenu des Crown-Galls en inoculant le *Phytomonas* <sup>(1)</sup> à des fragments de racines de Scorsonère isolés aseptiquement. Ces Crown-Galls ne sont apparus qu'exceptionnellement puisque sur près de 400 inoculations nous avons observé seulement 8 tumeurs. Des fragments de ces tumeurs furent cultivés *in vitro*; la plupart furent contaminés par le *Phytomonas*. Deux cultures furent toutefois indemnes de Bactéries et en les repiquant nous avons obtenu une souche vigoureuse qui est actuellement âgée de plus de 10 mois et comporte plus de 100 cultures. Ces colonies tumorales de Scorsonère peuvent s'accroître sans hétéro-auxine et présentent les mêmes caractères morphologiques que les colonies accoutumées correspondantes; elles sont mêmes plus friables que celles-ci.

En résumé, nous avons obtenu la culture de trois types de tissus de Scorsonère : tissus normaux, tissus de Crown-Gall, tissus accoutumés à l'hétéro-auxine. Ce résultat va nous permettre d'établir à présent une comparaison rigoureuse entre ces trois catégories de tissus et de savoir notamment s'il existe un rapport entre le phénomène d'accoutumance à l'hétéro-auxine et la transformation tumorale provoquée par le *Phytomonas tumefaciens*.

---

(1) Les cultures de *Phytomonas tumefaciens* utilisées dans ces expériences provenaient d'une souche très virulente qui nous fut adressée par M. Riker.

BIOGÉOGRAPHIE. — *Considérations morphologiques et biologiques sur certaines formes penicilloïdes du genre Leptosphaeria*. Note de MM. A.-LUCIEN GUYOT, MICHEL MASSENOT et JACQUES MONTEGUT, présentée par M. Roger Heim.

Parmi les 600 espèces actuellement connues qui composent, pour les terres de l'Ancien-Monde, le genre *Leptosphaeria* Ces. et de Not., un petit nombre d'entre elles paraissent constituer un groupe très homogène par la possession en commun des particularités structurales et phytoparasitaires suivantes : conceptacles ascogènes inclus et saillants au dehors par un ostiole court (rarement long) et ceint parfois d'une collerette dense de soies rigides, brunes, et mesurant  $20-50 \times 6-8 \mu$ ; asques étroitement cylindriques ou subclaviformes, sessiles ou brièvement stipités; ascospores cylindriques ou cylindro-fusoïdes, droites ou faiblement arquées, subobtus aux deux extrémités, 4- à 6-septées; non resserrées au niveau des cloisons, une loge étant toujours faiblement mais distinctement renflée (la deuxième chez les spores 4-septées, la troisième chez les spores 5- ou 6-septées); espèces caulicoles, parasites de Dicotylédones (exceptionnellement de Monocotylédones).

Le sectionnement spécifique à l'intérieur de ce groupe, à structure pénicilloïde très particulière, a été fait, valablement, en fonction du type prépondérant de cloisonnement.

Les formes à cloisonnement 4 dominant composent l'espèce *L. niessleana* Rabh. 1869, à laquelle nous rattachons en synonymie les formes décrites sous les noms de *L. bupleuri* Syd., *cephalarie-uralensis* Naoumov, *faniculacea* Fabre, *lasiospheroioides* Starbäck, *lathyrina* Sacc., *longchampsii* Sacc., *montana* Trav., *orchidearum* Karst., *oreophila* Sacc., *oreophiloides* Sacc., *penicillus* Sacc., *primulana* Allesch., *quadriseptata* Trail., *salebrosa* Sacc., *sapeyensis* Sacc. et *spectabilis* Niessl. Cette espèce plurivore accepte comme hôtes :

soit des plantes ubiquites, mais qui ne lui servent de supports que dans les régions boréales (Finlande, Scandinavie) ou montagnardes (aux altitudes n'excédant pas 1500<sup>m</sup>), exceptionnellement en plaine : *Aquilegia vulgaris*, *Clematis vitalba*, *Digitalis lutea*, *Eryngium campestre*, *Gymnadenia conopsea*, *Lactuca muralis*, *Lathyrus silvestris*, *Lithospermum officinale*, *Primula elatior*, *Rumex acetosa*, *Scabiosa succisa*, *Scrophularia nodosa*, *Senecio jacobæa*, *Valeriana officinalis*;

soit des plantes plus strictement montagnardes (*Aconitum lycoctonum*, *Digitalis ambigua*, *Gentiana lutea*, *Laserpitium latifolium*, *Salvia glutinosa*) ou même de haute montagne (*Saxifraga aspera*, *Stachys alopecurus*, *Tofieldia calyculata*);

soit des plantes xérothermiques à affinités steppiques et qui parviennent, par l'effet de microclimats propices, à d'assez hautes altitudes dans les massifs

montagneux de l'Europe centrale ou méridionale (*Astragalus* sp., *Bupleurum petræum*, *Cephalaria leucantha*, *Clematis recta*, *Coronilla varia*, *Forniculum vulgare*, *Laserpitium angustifolium* et *gallicum*, *Lathyrus heterophyllus* et *latifolius*, *Libanotis montana*, *Peucedanum cervaria*, *Thalictrum minus*, *Thesium montanum*).

En Europe, *L. niessleana* est connu de la chaîne pyrénéenne, des Cévennes méridionales, du massif alpin méridional, des montagnes hercyniennes, des Carpathes et des Alpes de Transylvanie. En France, le domaine méditerranéo-montagnard est l'habitat d'élection du champignon; nous avons reconnu sa présence dans les Alpes de Provence entre 1000 et 1500<sup>m</sup> d'altitude (sur *Digitalis lutea*, *Eryngium campestre*, *Lithospermum officinale*, *Scabiosa succisa*, etc.), sur *Cephalaria leucantha* dans les Cévennes méridionales (montagne de Crussol, 400<sup>m</sup> d'altitude) et dans les Causses cévenoles (gorges de la Dourbie, 400 à 500<sup>m</sup> d'altitude; cirque de Tournemire, 750<sup>m</sup> d'altitude). *L. cephalariæ-uralensis*, que nous relions à *L. niessleana*, a été signalé, par Naoumov, sur *Cephalaria uralensis* en Crimée.

Les formes à cloisonnement 5 ou 6 dominant constituent l'espèce *L. modesta* (Desm.) Auersw. 1870, à laquelle s'identifient les formes décrites sous les noms de *L. cibostii* Ces. et de Not., *marginalis* Pass., *passerinii* Sacc., *sanguisorbæ* Karst. et *setosa* Niessl.; espèce également très polyphage, témoignant dans l'ensemble d'une dispersion géographique comparable à celle de *L. niessleana*, avec toutefois une extension plus marquée en direction des plaines tempérées du continent européen.

Une forme à cloisonnement 6 prépondérant, *L. aucta* Niessl. 1877, vit sur *Clematis recta* en Europe centrale et orientale.

Une forme à cloisonnement 6 presque exclusif, observée par Fautrey et Lambotte, sur *Seseli montanum*, dans la montagne de Bard près Dijon (Côte-d'Or), a été présentée par eux, en 1896, sous le nom de *L. montis-bardi*; non retrouvée depuis, elle a été observée par nous, dans le courant de cet été, sur tiges sèches de *Seseli*, dans la forêt de Saou (Drôme).

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la morphologie de l'os pubis chez les Oiseaux.*

Note de M<sup>lle</sup> MADELEINE FRIANT, présentée par M. Émile Roubaud.

La ceinture pelvienne des Oiseaux, très typique, est surtout caractérisée par son grand développement et (à quelques rares exceptions près) par l'absence de symphyse. Les trois os qui la composent et qui forment la cavité cotyloïde, complètement perforée, ne sont bien distincts que chez le jeune. L'ilion s'étend en avant et en arrière de la cavité cotyloïde, alors que l'ischion et le pubis sont allongés en arrière de l'*acetabulum* seulement (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Les os du pelvis, séparés, vers l'arrière, chez les embryons des Oiseaux, le demeurent chez les adultes des Ratites et des Carinates primitifs (*Archæornis* du Jurassique,



L'étude que j'ai faite, au Muséum, du pubis d'un jeune Nandou (*Rhea*) montre que cet os (*fig. III*) est, jusqu'à un certain point, comparable au pubis humain (*fig. I*); il présente un corps dont l'angle antérieur se soude à une

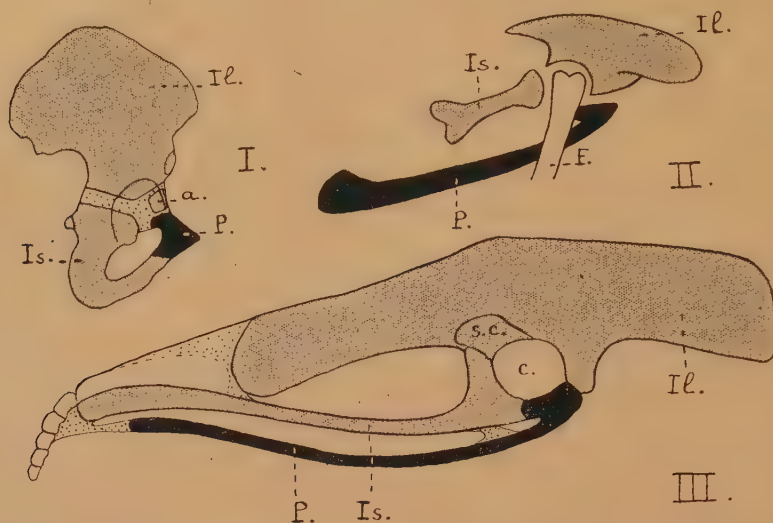


Schéma de la ceinture pelvienne du côté droit : I. Chez l'Homme (foetus proche de la naissance). D'après P. Poirier et A. Charpy. — II. Chez l'*Archæornis Siemensi* Dames du Jurassique de Bavière. D'après B. Petronievics. — III. Chez un jeune Nandou (*Rhea americana* Lath.) des Collections du Muséum (Anatomie comparée). G. N.  $\times \frac{1}{2}$  environ. — En noir : pubis. — En grisé : ilion et ischion, os acétabulaire, chez l'Homme. — En pointillé : cartilages. — P, pubis; Il, ilion; Is, ischion; a, os acétabulaire; c, cavité cotyloïde; s. c., facette sus-cotyloïdienne; F, fémur.

apophyse de l'ilion; au corps font suite, en arrière : 1° une courte branche supérieure qui, unie à l'ischion, forme, en partie, l'*acetebulum*, vers le bas; 2° une branche inférieure, extrêmement allongée, qui demeure distante de son homologue du côté opposé (<sup>2</sup>).

Chez le jeune Emeu (*Drömaeus*), j'ai retrouvé cet aspect de longue baguette osseuse en forme de crochet vers l'avant qu'affecte le pubis de la *Rhea*. Cet aspect existe également chez l'*Archæornis* du Jurassique de Bavière (*fig. II*), mais l'angle du pubis et, par suite, la forme en crochet de l'os sont plus accentués encore que chez les Ratites précités (<sup>3</sup>).

Visible, au cours de l'évolution ontogénique, chez certains Carinates comme le Grèbe (*Podiceps*), la branche pubienne supérieure a disparu chez la plupart

*Hesperornis* du Crétacé). Par contre, ilion, ischion et pubis s'unissent en un seul os chez la très grande majorité des Carinates adultes, disposition en rapport avec l'adaptation au vol.

(<sup>2</sup>) Au stade étudié, la branche inférieure du pubis n'est unie à l'ischion que par deux tractus cartilagineux, l'un antérieur, l'autre caudal.

(<sup>3</sup>) L'*Archæornis* avait-il ou non une symphyse pubienne? La question est encore en litige et je n'en parlerai pas ici.

des Oiseaux actuels, dont le pubis est *une baguette osseuse qui, partant du bord inférieur de la cavité cotyloïde, se dirige en arrière* (A. Milne-Edwards).

De ceci il résulte que le pubis des Oiseaux primitifs, l'*Archæornis* et les Ratites surtout, n'est pas sans analogie avec celui des Mammifères et de l'Homme lui-même. Mais, par suite, sans doute, de l'adaptation des Oiseaux à la course et au vol, la branche pubienne inférieure a pris l'extension que l'on connaît, tandis que la branche supérieure s'effaçait, chez les plus spécialisés d'entre eux à la vie dans les airs.

Certains Dinosauriens, les Ornithopodes comme l'*Iguanodon*, en raison de leur mode de locomotion bipède, présentaient un pelvis se rapprochant beaucoup de celui des Oiseaux; mais leur pubis s'étendait en avant (*præpubis*) et en arrière (*postpubis*) de l'*acetabulum*; avec Marsh, on a longtemps pensé que ces deux régions devaient se retrouver chez les Oiseaux. Si le *postpubis* de ces derniers est très net, le *præpubis*, par contre, est plus énigmatique: il a été assimilé à l'épine ilio-pubienne. Mais cette épine, développée à l'âge adulte seulement, est formée, à la fois, par l'angle du pubis et par une apophyse de l'ilion, chez les Ratites [*Apteryx* (T. J. Parker), *Casuaris* (Sabatier), *Dromæus* et *Rhea*, comme je l'ai observé], et par l'ilion uniquement, chez les Carinates où elle existe (Mehnert). Le *præpubis* des Reptiles ornithopodes n'a donc pas d'équivalent chez les Oiseaux.

En résumé, cette étude montre que le pubis des Oiseaux, comparable, jusqu'à un certain point, à celui des Reptiles et des Mammifères bipèdes, s'est spécialisé, au cours de l'évolution, par l'allongement de sa branche inférieure et l'effacement progressif de sa branche supérieure, qui a disparu chez les Carinates les plus adaptés au vol.

#### OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Une méthode nouvelle d'optométrie.

Note (1) de M. PIERRE FLEURY, présentée par M. Armand de Gramont.

Parmi les procédés actuellement en usage pour l'examen subjectif de la vue et le choix des verres correcteurs, les uns font appel à l'observation de tests (optotypes) placés, à distance fixe: différents verres sont essayés successivement, jusqu'à ce qu'on obtienne une vision nette, en évitant autant que possible l'accommodation, dans le cas de l'observation éloignée.

D'autres dispositifs, tels que l'optomètre de Badal et les appareils plus modernes d'un principe analogue (2), présentent à l'œil une image dont on fait varier progressivement la distance: de la position la plus éloignée (*punctum*

(1) Séance du 12 janvier 1948.

(2) Dans l'optomètre différentiel de M. de Gramont, deux tests, dont l'un orientable, de distances séparément réglables, sont vus juxtaposés, ce qui facilite la mesure de l'astigmatisme.

*remotum*) et éventuellement de la plus rapprochée (*punctum proximum*) pour lesquelles cette image paraît nette, on déduit la puissance des verres nécessaires.

Des tests spéciaux, rayonnés ou orientables, permettent l'étude des cas d'astigmatisme, dans lesquels on doit recourir à des verres n'ayant pas la symétrie sphérique, cylindriques par exemple.

La première méthode exige des essais répétés, qui ne peuvent être conduits systématiquement que par un optométriste compétent; ces essais sont souvent longs et fatigants pour le sujet. Quant aux optomètres subjectifs, ils ne donnent d'indications sûres que dans les cas, relativement rares, où le sujet est capable d'effectuer et d'interpréter correctement les *pointés optiques* qu'ils nécessitent.

Nous nous sommes proposé de rendre l'examen de la vue plus rapide et plus sûr, en présentant *simultanément* à l'œil un assez grand nombre d'images fixes, de distances convenablement échelonnées, ayant toutes même forme (facile à modifier selon le besoin), mêmes dimensions apparentes et même luminosité. Le sujet peut indiquer immédiatement la position de son *remotum* et de son *proximum*, par rapport aux images qu'il voit nettes en faisant varier son accommodation. On peut employer par exemple, comme objet dont on forme les images considérées ci-dessus, un cercle à nombreux secteurs égaux, alternativement noirs et blancs; les dissymétries observées dans la netteté de certaines images décèlent un œil astigmaté, et indiquent les axes et l'amplitude d'astigmatisme.

De l'examen précédent on déduit rapidement la nature et la puissance des verres correcteurs qu'il y a lieu d'utiliser. Le même dispositif permet un contrôle immédiat des limites de vision de l'œil muni de ces verres. Il se prête à l'évaluation des acuités visuelles, par l'emploi d'objets à fond clair ou à fond sombre, dont on choisira, selon le criterium envisagé, les brillances, les contrastes, les dimensions et les formes, éventuellement les couleurs.

L'appareil d'essai que nous avons réalisé comporte une mire objet plane, le plus souvent du type à secteurs (mais qui peut être aussi une reproduction d'optotypes classiques, de mires de Foucault, etc.), éclairée par transparence. Neuf images de cette mire apparaissent au centre de neuf fenêtres circulaires (vues chacune sous un angle de 2 degrés et demi), assez voisines pour réduire au mieux le déplacement du rayon visuel nécessaire pour passer de l'observation d'une image à celle d'une autre image. Le diamètre apparent de chaque image est d'environ 1 degré; celui d'un secteur noir ou blanc varie (par exemple) de 1/3 de minute près du centre, à 1 minute à la périphérie.

Chaque image est formée à l'aide d'un miroir plan et d'une lentille simple de distance focale convenable; leurs positions sont déterminées par un calcul élémentaire, et un réglage soigneux. Les facteurs de transmission de ces systèmes optiques sont tous sensiblement égaux.

Les proximités des diverses images (inverses de leurs distances à l'œil, comptées positivement pour les images situées en avant de l'œil) sont échelon-



nées par demi-dioptrie entre  $-0,5$  et  $+3,5$  dioptries. Les images les plus éloignées étant virtuelles, l'appareil est relativement peu encombrant ( $2^m$  de long,  $1^m$  de large et  $50^{cm}$  de haut).

Si l'image de proximité minimum (en valeur algébrique), ou maximum, apparaît encore nette, on interpose devant l'œil un verre sphérique de  $\pm 4$  dioptries, ce qui déplace de  $\mp 4$  dioptries les proximités de toutes les images observées, et permet le plus souvent de situer le remotum ou le proximum cherchés. Dans les cas de forte hypermétropie ou de forte myopie, un verre de  $\pm 8$  dioptries peut être nécessaire.

On peut, sans que cela demande grand temps, préciser (ou confirmer) les premières déterminations en faisant varier d'un quart de dioptrie (ou d'une ou deux dioptries) la puissance du verre interposé. On peut d'autre part lui superposer un verre cylindrique, de puissance et d'orientation choisies d'après les premières observations, pour corriger, s'il y a lieu, l'astigmatisme.

D'après les premiers résultats obtenus, la méthode proposée semble pouvoir non seulement faciliter l'examen des cas de vision présumée défectueuse, mais encore permettre l'étude systématique rapide des yeux de toute une population (écoliers, ouvriers, etc.) afin de dépister les amétropies insoupçonnées, d'améliorer le rendement du travail, ou de poursuivre des recherches statistiques sur la vision.

*Remarque sur la Note précédente, par M. ARMAND DE GRAMONT.*

La méthode optométrique préconisée par M. Pierre Fleury doit trouver une application intéressante dans la mesure de la variation de l'astigmatisme au cours de l'accommodation.

Le Dr Polack a signalé que cette variation peut se manifester par des erreurs d'interprétation, notamment dans le dessin d'après nature. L'observation successive du modèle et de la feuille de papier nécessitant une accommodation, il peut en résulter une variation d'astigmatisme et, par suite, un changement dans l'appréciation de longueurs d'orientations différentes.

L'étude systématique de ce problème, effectuée sur des sujets astigmatés, donnerait sans doute quelques précisions sur les changements de forme des éléments oculaires au cours de l'accommodation.

BIOLOGIE. — *Sur des manifestations d'intersexualité chez une Poule hybride provenant du croisement ♀ Coucou de Malines  $\times$  ♂ Wyandotte blanc.*  
Note <sup>(1)</sup> de M<sup>lle</sup> GERMAINE COUSIN et M. FERNAND CARIDROIT, présentée par M. Maurice Caullery.

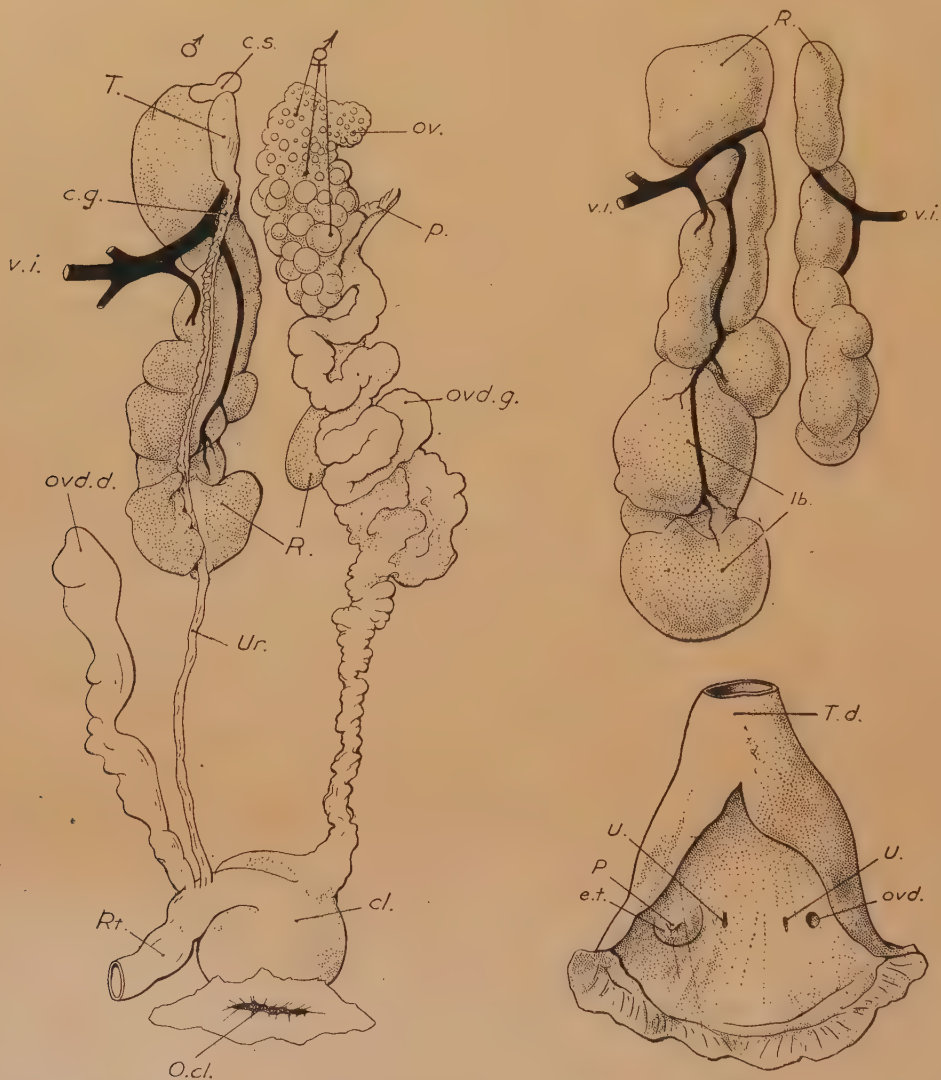
Il a été décrit un certain nombre d'oiseaux intersexués observés surtout

---

<sup>(1)</sup> Séance du 12 janvier 1948.

parmi les espèces domestiques. Les données concernent généralement les caractères du plumage et la constitution des gonades à l'autopsie. On ne peut en tirer que des présomptions et non des certitudes quant à la nature des hormones sécrétées et à la réceptivité somatique de l'animal.

Nous donnons ici l'évolution individuelle et la description d'une poule intersexuée, obtenue d'un croisement ♀ *Coucou de Malines* × ♂ *Wyandotte blanc*.



Organisation d'ensemble des organes génitaux. — Disposition asymétrique des reins. — Papille génitale. ov., ovaire; p., pavillon de l'oviducte; P. e. t., papille sexuelle; ovd. g., oviducte gauche; R., reins; cl., cloaque; O. cl., orifice cloacal; Rt., rectum; T. d., tube digestif; Ur., urètre; ovd. d., oviduct droit; v. i., veine iliaque; c. g., corps graisseux; T., testicule; c. s., capsule surrénale.

Quatre poussins, issus du même croisement, sont uniformément noirs et apparaissent fortement dissymétriques. Un seul survit, qui manifeste, dès l'éclosion, une boîtierie, qui

ira en s'accroissant au cours de sa croissance. Jaunes à l'éclosion, les pattes évoluent différemment : la droite, de forme et de dimensions normales, devient rapidement gris noir (type *Coucou*), la gauche demeure longtemps jaune (type *Wyandotte*). Raide, plus courte que la normale, elle est progressivement hypertrophiée par la goutte, ce qui a contraint à sacrifier l'animal au cours de son 13<sup>e</sup> mois.

Le poussin avait pris peu à peu un aspect femelle, confirmé par le déclenchement de la ponte, au cours du huitième mois. Toutefois les œufs sont anormaux : sans coquille, diversement pourvus de vitellus, avec ou sans albumine, ils sont évacués au hasard. Vers la fin du neuvième mois, étaient survenues des modifications de l'aspect extérieur et du comportement de l'Oiseau. La crête double et de type *Wyandotte*, originellement dissymétrique, demeure aplatie et sans pointes bien marquées à droite, alors qu'elle se développe fortement du côté gauche, où elle acquiert de nombreux tubercules. Parallèlement, l'Oiseau commence à chanter comme un coq normal et s'accouple tantôt comme mâle, tantôt comme femelle. Pour juger de la nature des hormones circulantes, les plumes ont été arrachées sur le dos et l'aile. La forme arrondie des plumes de remplacement révèle une dominance des hormones femelles. Nous avons interprété ces diverses manifestations biologiques comme un signe d'intersexualisation progressive de l'Oiseau et nous en avons cherché le déterminisme.

L'autopsie confirme la dissymétrie extérieure. Les os des membres sont inégaux et le rachis est incurvé à droite, ce qui entraîne un décalage des deux moitiés du corps. Les organes internes sont également asymétriques ; ainsi, les reins sont bien développés à droite, atrophiés à gauche et les gonades sont très anormales. A gauche, l'ovaire est partiellement développé. Son aspect anormal est confirmé par l'examen microscopique, qui montre un épithélium ovarien et de petits follicules, dispersés dans la couche corticale de la gonade, où ils sont noyés dans une masse de cellules conjonctives. La région médullaire, énormément développée, montre, dans un tissu interstitiel peu net, des tubes séminifères, à grande et irrégulière section, où s'effectue la spermatogénèse. Les spermatides, à noyaux anormaux, dégèrent et s'accumulent dans la lumière des tubes. A droite, s'est développée une petite gonade, dont l'aspect testiculaire est confirmé par la structure histologique. La spermatogénèse s'effectue dans les tubes séminifères, mais, ici encore, il n'y a pas de spermiogénèse. Ces tubes distendus compriment un tissu interstitiel peu apparent. A gauche, l'ovotestis est en rapport avec un oviducte normal, en phase de repos. Il n'y a pas trace de canal déférent. Il n'y a également pas de canal déférent reliant le testicule-droit au cloaque, mais un tube terminé en cul-de-sac, distendu par les sécrétions, qui aboutit au cloaque, au niveau d'une papille sexuelle mâle bien développée, quoique non perforée. Celle-ci fait saillie à droite sur une sorte de mamelon creux dont la cavité correspond au canal aveugle ; à gauche, l'oviducte s'ouvre par un orifice normal sans papille.

L'intersexualité de cet Oiseau est donc corrélative d'une évolution anormale des gonades, conséquence de malformations anatomiques congénitales vraisemblablement d'origine génétique. En outre, les différences de réceptivité des caractères sexuels mâles dans les parties droite et gauche suggèrent l'hypothèse d'une disparité génétique originelle. Les hormones androgènes atteindraient leur seuil pour permettre le développement de la crête sur la partie du soma génétiquement mâle, mais seraient insuffisantes pour modifier dans la même mesure la partie du soma génétiquement femelle.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'utilisation de la vitamine B<sub>2</sub> par Tenebrio molitor en présence de sulfamide.* Note de M. RENÉ-GUY BUSNEL et M<sup>me</sup> ANDRÉE DRILHON, présentée par M. Paul Portier.

Nous avons antérieurement montré <sup>(1)</sup> que la chenille de *Tineola bisselliella* pouvait croître sur des milieux artificiels dépourvus de vitamine B<sub>2</sub>; on retrouvait en outre, par dosage, dans les tubes de Malpighi, une quantité appréciable de riboflavine; nous n'avions pu, à l'époque, interpréter cette synthèse apparente.

Dans une autre série d'expériences, l'un de nous a montré que chez l'Homéotherme <sup>(2)</sup>, (Rat, Pigeon), certaines substances, telles que les ptérines, pouvaient remplacer complètement les vitamines B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> dans un régime carencé.

Toutefois cette suppléance ne peut s'effectuer que si la flore intestinale de l'animal est intacte. En effet, en privant celui-ci, soit chirurgicalement par cœcumectomie (chez le Rat), soit par l'action d'antibiotiques de synthèse ou naturels (sulfaguanidine, streptomycine), l'animal s'avère incapable d'utiliser les ptérines et meurt en carence.

L'étude des besoins vitaminiques de la larve du *Tenebrio molitor* a été entreprise récemment par Martin et Hare <sup>(3)</sup> qui ont conclu à l'absence de spécificité de certains des facteurs connus, et à l'action évidente de facteurs de croissance non déterminés.

Toutefois aucune expérience jusqu'ici n'avait tenu compte du rôle que peut jouer la flore intestinale dans l'utilisation des vitamines, facteur qui s'est révélé primordial chez les Homéothermes [Polonovski et Busnel <sup>(2)</sup>].

Nous avons élevé des lots de larves de *Tenebrio*, de même poids, sur un régime dépourvu de vitamine B<sub>2</sub> à une température de 20° C. (nous avons tenu compte des facteurs suivants : souche-hygrométrie-cannibalisme-effet de groupe-renouvellement du régime); la composition de ce régime était la suivante : caséine purifiée 680, amidon de blé 250, sels minéraux Osborne et Mandel 40, graisse de beurre purifiée 15, huile de foie de morue 5, extrait de levure purifiée en riboflavine additionnée de biotine et d'acide folique 10.

Si à ce régime on ajoute un antibiotique, la sulfaguanidine à la dose non toxique de 1 %, on peut observer des modifications importantes des courbes de croissance dont les principaux points sont résumés dans le tableau ci-contre :

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 213.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 594.

<sup>(3)</sup> *Biol. Bull.*, 428, 83, 1942, p. 37.



*Poids d'un insecte (g).*

	Début de l'expérience.	Après 50 jours.	Gain de poids.
Régime non purifié.....	0,0689	0,1381	0,0692
» purifié.....	0,0690	0,0937	0,0247
Jeûne.....	0,0687	0,0685	-0,0002
Régime purifié + B <sub>2</sub> (0,1 %).....	0,0689	0,0129	0,0601
» » + levure totale 10 %.....	0,0695	0,1705	0,1010
» » + sulfamide 1 %.....	0,0691	0,0768	0,0077
» » + » 1 % + B <sub>2</sub> 0,1 %.....	0,0702	0,0778	0,0076
» » + » 1 % + levure totale 10 %.....	0,0690	0,0954	0,0264

*Nota.* — Les mortalités n'ont pas dépassé 8 % dans tous les lots.

Ces chiffres mettent en évidence l'impossibilité où se trouve l'insecte, lorsqu'il reçoit la sulfamide, d'utiliser la riboflavine, et son poids reste stationnaire. Dans le cas où l'on ajoute de la levure complète au régime, la sulfamide inhibe également la croissance, les poids n'atteignant que le quart de ceux des témoins; les examens des tubes de Malpighi révèlent alors l'absence de riboflavine.

D'autre part ces résultats mettent en évidence que l'insecte est incapable d'extraire de la levure les facteurs connus et inconnus dont il a besoin si son milieu intestinal n'est pas intact.

Il semble bien que l'utilisation des facteurs du groupe B par l'insecte exige, comme chez l'Homéotherme, la présence de certains microorganismes qui font probablement partie de la flore intestinale normale. Notion déjà pressentie par les expérimentateurs ayant fait des élevages d'insectes stériles [Fraenkel et Blewett (<sup>4</sup>)].

BACTÉRIOLOGIE. — *La pyriéthamine considérée comme source de pyrimidine pour quelques souches de bacilles paratuberculeux.* Note de M. ANDRÉ LUTZ, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours de recherches antérieures, nous avons montré que la 2-méthyl-4-amino-5-aminométhylpyrimidine était un facteur de croissance pour certains bacilles paratuberculeux (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>).

Nous avons examiné la question de l'activité d'un isostère pyridinique de la thiamine, la pyriéthamine, qui a été synthétisée par Tracy et Elderfield (<sup>4</sup>), en tant que source de pyrimidine.

(<sup>4</sup>) *Nature*, 1946, 3995, p. 697.

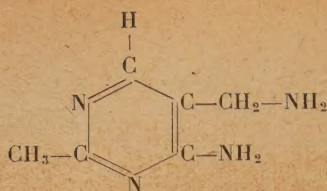
(<sup>1</sup>) *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 1089-1105.

(<sup>2</sup>) Sous presse.

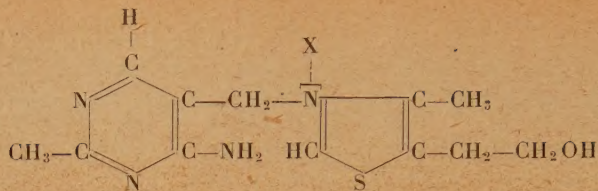
(<sup>3</sup>) Communication Soc. Fr. de Microbiologie, 4 déc. 1947 (sous presse).

(<sup>4</sup>) *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 54-62.

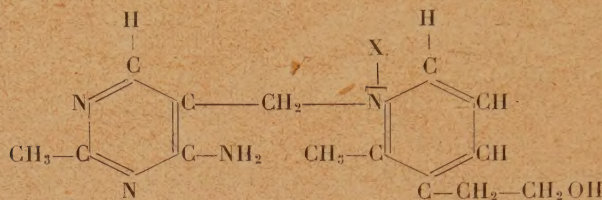




(Pyrimidine)



(Thiamine).



(Pyriethiamine).

Selon les besoins alimentaires des souches, nous avons utilisé les milieux de Sauton ou de Long répartis dans des fioles d'Erlenmeyer de 100<sup>cm³</sup>, à raison de 25<sup>cm³</sup> par fiole.

Les solutions de pyriethiamine que nous devons à l'obligeance de D. W. Woolley, ont été stérilisées par filtration sur bougie.

L'ensemencement est fait à l'aide de fragments aussi uniformes que possible, de 3 à 4<sup>mm</sup> de diamètre, prélevés sur un voile très mince. Pour les souches qui exigent la pyrimidine, ce voile est obtenu dans un milieu où ce facteur est ajouté à la concentration de 10<sup>-9</sup>.

Après 24 jours à 37°, les cultures sont passées à l'autoclave pendant 30 minutes à 120° et filtrées. Les bacilles sont ensuite lavés, puis desséchés à 100° pendant une heure et pesés.

Voici les résultats obtenus :

Souches (a).		1-Boquet (B1) <i>p</i> <sup>-</sup> .	2-Pellegrini <i>p</i> <sup>-</sup> .	3-Fléole Söhn <i>p</i> <sup>-</sup> .	4-Fléole Institut Pasteur <i>p</i> <sup>+</sup> .
Milieux (25 <sup>cm³</sup> ).....		Sauton	Sauton	Long	Sauton
Témoins.....		3 (b)	1	3	121
+ pyriethiamine	0,5 µg.....	19	37	60	118
»	1 ».....	28	60	70	124
»	2 ».....	32	68	90	122
»	10 ».....	38	65	287	127
»	100 ».....	31	65	272	121
»	200 ».....	30	70	290	118
»	500 ».....	31	65	—	—
+ pyrimidine	1,6 ».....	200	68	270	—
Pyrimidine	1,6 ».....	212	70	265	—
+					
+ pyriethiamine	100 ».....				

a. Les souches 1 et 4 sont acidoalcoolo-résistantes, les souches 2 et 3 ne sont ni acido, ni alcoolo-résistantes, *p*<sup>+</sup> synthétise la pyrimidine, *p*<sup>-</sup> ne synthétise pas la pyrimidine spécifique de la thiamine.

b. Poids sec exprimé en mg pour 25<sup>cm³</sup> de milieu.



L'examen du tableau ci-contre montre que :

1° la pyrithiamine est une source relativement médiocre de pyrimidine pour la souche *Boquet*, mais que 100  $\mu$ g de pyrithiamine n'empêchent pas la manifestation de l'activité de 1,6  $\mu$ g de pyrimidine.

2° les souches *Pellegrini* et fléole type *Söhn*, non acido-alcool résistantes, sont capables d'utiliser quantitativement la pyrithiamine comme source de pyrimidine. Nous n'avons pas, pour les concentrations utilisées, observé d'effet toxique de la pyrithiamine. Un tel effet a été décrit chez *Pythiomorpha gonapodioides* par Robbins (<sup>5</sup>).

3° la pyrithiamine est sans effet sur le bacille de la fléole qui synthétise la pyrimidine, se comportant en cela comme d'autres micro-organismes (bactéries, levures, champignons) étudiés par Woolley et White (<sup>6</sup>).

A 15<sup>h</sup>55<sup>m</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup>30<sup>m</sup>.

L. B.

---

#### ERRATA.

---

(Séance du 22 décembre 1947.)

Note de M. André Charrueau, Sur une transformation de contact :

Page 1263, ligne 33, *au lieu de* Pour celle-ci, *lire* Pour celles-ci.

Note de M. Georges Dady, Contribution à l'étude des précipitations :

Page 1349, nom de l'Auteur, *au lieu de* M. Georges Dady, *lire* M. Guy Dady.

Page 1351, 11<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* Pour le liquide volatil, *lire* Pour le liquide non volatil.

Note de M. Modeste Martynoff, Condensation du nitrobenzène avec les diamines aromatiques en présence de soude pulvérisée. Préparation de composés aminozoïques :

Page 1333, ligne 7 du bas, *au lieu de* 40%, *lire* 46%.

---

(<sup>5</sup>) Soc. nat. Acad. Sci., (Washington), 27, 1941.

(<sup>6</sup>) (A. G. C.) *Journal of biol. Chem.*, 49, 1, 1943, p. 285; *Journal Exp. Med.*, 78, 1943, p. 489.



(Séance du 22 décembre 1947.)

Note de M<sup>lle</sup> Jeanne Brigando, Considérations sur les préparations de complexes de cobaltihexamine :

Page 1319, lignes 6 et 8, *au lieu de* cobaltihexamine, *lire* cobaltihexammine;

» » ligne 30, et page 1320, lignes 5, 31 et 35, *au lieu de* hexamine, *lire* hexammine;

» » » 35, et page 1320, lignes 6, 14 et 23, *au lieu de* chloropentamine, *lire* chloropentammine.

Page 1319, ligne 28, *au lieu de* lutés, *lire* lutéo; ligne 35, *au lieu de* pentamine, *lire* pentammine.

Page 1319, ligne 23, *au lieu de*  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} \text{en} \\ \text{Cl} \\ \text{pyr} \end{array} \right)^2 \right] \text{Cl}^2$ , *lire*  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} \text{en}^2 \\ \text{Cl} \\ \text{pyr} \end{array} \right) \right] \text{Cl}^2$ ;

Page 1320, ligne 3, *au lieu de*  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} 4\text{NH}_3 \\ 2\text{CH}_3\text{NH}_2 \end{array} \right) \text{Cl}_2 \right]$ , *lire*  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} 4\text{NH}_3 \\ 2\text{CH}_3\text{NH}_2 \end{array} \right) \right] \text{Cl}_3$ ;

» » » 13, *au lieu de*

$\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} 5\text{NH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \right]^2 (\text{SO}_4)^3$ , *lire*  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} 4\text{NH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \right]^2 (\text{SO}_4)^3$ .

